Zur Strukturchemie von Quecksilber in den Oxidationsstufen I und II

von

Ilona Schmidt

aus München

Disbui. Erlangen
1986

Cornell
Library
1921

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538114_0017

Zur Strukturchemie von Quecksilber in den Oxidationsstufen I und II

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ilona Schmidt
aus München

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung : 19.12.1986

Vorsitzender der Promotionskommission : Professor Dr. Saalfrank

Erstberichterstatter : Professor Dr. Brodersen

Zweitberichterstatter : Professor Dr. Breitinger

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von April 1982 bis September 1986 angefertigt.

Mein Dank gilt . . .

. . . Herrn Prof. Dr. Brodersen für die Ermöglichung der Promotion. Dies beinhaltet nicht nur den fachlichen, sondern auch den menschlichen Aspekt.

. . . Herrn Prof. Dr. Breitinger für die Zweitberichterstattung.

. . . allen Angestellten und Mitarbeitern des Hauses, insbesondere Herrn Dr. Liehr und den Freunden des Schreibzimmers A.O.47.

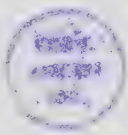
. . . meinen Eltern und meinem Mann Michael

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1.	Einleitung	1
2.	Allgemeiner Teil	3
2.1	Die Bindungsmodelle von Quecksilber (I)- und (II)-Verbindungen	3
2.2	Das Bindungsverhalten des Cyanidions	8
2.3	Eigenschaften der Erdalkalilionen	12
2.4	Literaturübersicht von Quecksilber-Cyanid-Systemen	14
2.4.1	Quecksilbercyanide	14
2.4.1.1	Quecksilbercyanid	14
2.4.1.2	Quecksilbercyanidkomplexe	14
2.4.2	Anionische Cyanomercuratkomplexe	16
2.4.2.1	Tricyanomercurate	16
2.4.2.2	Tetrácyanomercurate	17
2.5	Literaturübersicht von Erdalkali-cyanoverbindungen	19
2.5.1	Die Erdalkalicyanide	19
2.5.2	Die Erdalkalicyanoverbindungen	20
2.6	Literaturübersicht von Quecksilber (I)-Verbindungen	21
2.6.1	Quecksilber (I)-Stickstoff-Verbindungen	21
2.6.2	Weitere Diquecksilber (I)-Verbindungen	26
2.6.2.1	Die Quecksilber (I)-Sauerstoff-Bindung	26
2.6.2.2	Weitere Verbindungen mit anderen Donoren	28
2.7	Stabilitätskriterien von Quecksilber (I)-Verbindungen	29

3.	Problemstellung	31
4.	Arbeiten zur Chemie der Erdalkali-tetracyanomercurate	32
4.1	Die Wahl der Präparationsmethode	32
4.2	Schwingungsspektrometrische Untersuchungen	36
4.2.1	Allgemeines	36
4.2.2	Die Schwingungsspektren der Erdalkalicyanomercurate	38
4.3	Röntgenographische Untersuchungen	42
4.3.1	Die Struktur von $BaHg(CN)_4 \cdot 4py$	42
4.3.1.1	Kristalldaten	42
4.3.1.2	Modellfindung und Strukturverfeinerung	42
4.3.1.3	Beschreibung der Struktur	45
4.3.1.4	Diskussion	51
4.3.2	Die $SrHg(CN)_4 \cdot 4py$ -Verbindung	52
4.3.3	Pulvermessungen der Magnesium- und der Calcium-Verbindungen	53
5.	Arbeiten zur Chemie der Quecksilber(I)-Hexamethylentetramin-Verbindung	56
5.1	Die Wahl des Liganden und der Präparationsmethode	56
5.2	Spektrometrische Untersuchungen	58
5.2.1	Allgemeines	58
5.2.2	Vergleich der Spektren	58
5.2.3	Diskussion der Spektren	60
5.2.4	Das Raman-Spektrum	61

5.3	Röntgenographische Untersuchungen	62
5.3.1	Kristalldaten	62
5.3.2	Modellfindung und Strukturverfeinerung	62
5.3.3	Beschreibung der Struktur	64
5.3.4	Diskussion der Struktur	73
6.	Experimenteller Teil	76
6.1	Angaben zur Präparation	76
6.1.1	Ausgangsverbindungen	76
6.1.2	Lösungen und Präparation	76
6.2	Analytik	77
6.3	Schwingungsspektrometrische Messungen	79
6.4	Röntgenographische Messungen	79
6.5	Berechnungen	80
7.	Zusammenfassung	82
8.	Literaturverzeichnis	86



1. Einleitung

Die Chemie des Quecksilbers wird hauptsächlich durch das Auftreten der Oxidationsstufen +1 und +2 bestimmt. Diese unterscheiden sich in Bindungs- und Koordinationsverhalten.

Die Oxidationsstufe +1 des Quecksilbers ist gekennzeichnet durch das nahezu lineare Grundelement L-Hg-Hg-L (L = Ligand).[1] Die Bindungen zum Liganden sind kovalent, daneben werden noch koordinative Bindungen zu anderen Atomen ausgebildet. Die Stabilität der Metall-Metall-Verknüpfung schränkt die Auswahl geeigneter Liganden auf Donoren geringer Basizität ein. Ist die Donizität der Lewis-Base zu groß gewählt, wird sofort die Disproportionierungsreaktion $Hg_2^{2+} \leftrightarrows Hg + Hg^{2+}$ hervorgerufen, die auch durch das Entstehen stabiler Quecksilber (II)-Komplexe gefördert wird.

Neben dem Sauerstoff als möglichem Donor, spielt der Stickstoff, dessen Basizität durch geeignete Substitutionspartner gesteuert werden kann, in seiner drei- wie vierbindigen Form die größte Rolle. Allerdings wurden im Falle des dreibindigen Stickstoffes bisher postulierte Gruppen-, Ketten- oder Blattstrukturen nicht röntgenographisch bestätigt.[2] Dagegen liegen an Systemen mit vierbindigem Stickstoff Strukturuntersuchungen vor[3],

die auch Kettenstrukturen bescheinigen.[4]

Eine größere Variationsbreite ist in der Chemie des Quecksilbers der Oxidationsstufe +2 gegeben. So beeinflußt die Stärke der Donizität der Liganden die Koordinationssphäre des Quecksilber(II)-Kations.[5] Die Koordinationszahlen liegen dabei zwischen 2 und 4. GRDENIC[5] fordert hierzu eine Abhängigkeit der Koordinationspolyeder von der Elektronegativität der Liganden. Hohe Elektronegativität sollte zu digonaler, niedrige zu tetraedrischer Umgebung des Quecksilber(II)-Kations führen. Durch Hinzunahme der effektiven Koordinationszahl nach GRDENIC kann eine Erweiterung auf 2+4-Polyeder erfolgen, dies entspricht einem verzerrten Oktaeder. Die Bindungen sind bevorzugt kovalent; eine rein ionische Struktur ist nur im HgF_2 realisiert, was sicher in der großen Elektronegativität des Fluoridions begründet ist.

Bei anionischen HgL_x^{n-} - Verbindungen wirkt neben dem Liganden auch das Gegenkation strukturbestimmend. So wurden bei formal gleich zusammengesetzten Verbindungen der Art $MHgL_x$ durch die Wahl verschiedener einwertiger Gegenkationen unterschiedliche Baugruppen ausgebildet.[6,7]

2. Allgemeiner Teil

2.1 Die Bindungsmodelle von Quecksilber(I)- und (II)-Verbindungen

Die Bindungsmodelle sollten bestimmte Eigenschaften - wie Bevorzugung gewisser Strukturtypen und Stabilitätskriterien - erklären können.
Ausgehend von der Elektronenkonfiguration $Xe4f^{14}5d^{10}6s^2$ des Quecksilberatoms der Oxidationsstufe 0 als Element der 2. Nebengruppe, besitzen die beiden anderen Oxidationsstufen +1 und +2 die Konfigurationen $5d^{10}6s^1$ und $5d^{10}$. Für die Ausbildung von Hybriden stehen dem schwach positiviertem Quecksilber - formal als Hg^+ behandelt - die 6s- und 6p-AO's zur Verfügung. Die große energetische Aufspaltung der 6s- und 6p-Niveaus erschwert eine sp-Hybridbildung mit hohem p-Anteil.[8] Der daraus resultierende hohe s-Anteil führt dann zwangsläufig zu kleinen Koordinationszahlen. Durch das Auftreten eines sp-Hybrids läßt sich die Neigung zur digonalen Einheit L-Hg-Hg-L und gleichzeitig die erhöhte Stabilität der Hg-Hg-Bindung gegenüber einer reinen $6s^2$-Überlappung, wie sie im Falle des Cs_2 auftritt, erklären. Zudem kann auch eine weitere Aussage über die Koordinationssphäre getroffen werden. Senkrecht zur Richtung des sp-Hybrids

sollte nur noch geringe oder keine Koordinationstendenz zu beobachten sein.

KLEIER und WADT[9] bestätigen die Annahme einer sp-Hybridisierung durch ab-initio-Valence-Bond-Berechnungen. Dabei ergeben sich für folgende lineare Moleküle die Werte: Cl-Hg-Hg-Cl 28% p-Anteil, F-Hg-Hg-F 30%.

Eine andere Betrachtungsweise geht von der MO-Theorie aus und führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Ein aus ab-initio-Rechnungen resultierendes MO-Energieschema von $Hg_2(H_2O)_2^{2+}$, einem linearen Molekülion, zeigt als höchstes besetztes Orbital ein nicht-entartetes $3\sigma_g^+$-Molekülorbital (Abb.1).[55]

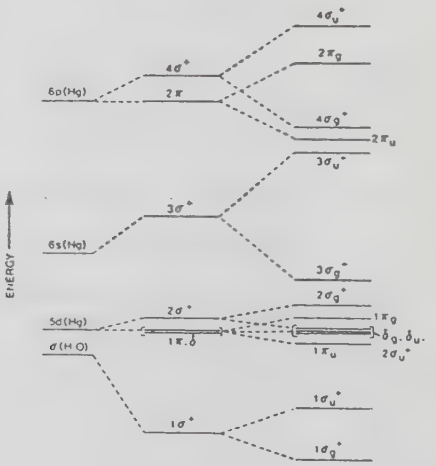


Abb. 1 MO-Energieniveauschema von $[Hg_2(OH_2)_2]^{2+}$

Die im UV-Bereich auftretenden drei Absorptionsbanden entsprechen den Elektronenübergängen $3\sigma_g^+ \rightarrow 3\sigma_u^+$ und $3\sigma_g^+ \rightarrow 2\pi_u$. Dieses Energieniveauschema erklärt nicht nur den Diamagnetismus des Diaquodiquecksilberions, sondern auch die Abhängigkeit der Stabilität der Hg-Hg-Bindung von der Basizität der Reaktionspartner. Bei einem stärkeren Donor liegt das σ-Donororbital energetisch höher, was letztlich zu einer Destabilisierung des $3\sigma^+$-Orbitals und damit des besetzten $3\sigma_g^+$-Orbitals führt. Dieser Prozeß kann schließlich zu einer Besetzung des 6s-Orbitals führen, wenn die energetische Lage desselben von der Lage des $3\sigma_g^+$-Orbitals überschritten wird. Damit wird die Hg-Hg-Bindung gestört und die Verbindung zerfällt in Hg^0 und Hg^{2+}(Ligand).

Während für Quecksilber der Oxidationsstufe +1 ein partieller 5d-Charakter möglicher Hybridisierungsmodelle aufgrund der hohen Energiedifferenz zwischen 5d- und 6s-Niveau ausgeschlossen wird, lassen DUNITZ und ORGEL eine 5d-Beteiligung an der Hybridisierung des stärker positivierten Hg-Atomes zu.[10,11] Ausgehend von der Elektronenkonfiguration $5d^{10}$ des Hg^{2+} setzt dies den Elektronenübergang zu $5d^9 6s^1$ voraus. Dies entspricht auch der Annahme von NYHOLM[8], der die Ausbildung eines $5d_z^2 s$-Hybrids erwartet. Damit kann man auch für das Hg^{2+} eine Bevorzugung der digonalen Einheit der Art L-Hg-L

erwarten. Weitere Koordination ist dann nur in der xy-Ebene möglich.

TOSSELL und VAUGHAN[12] reduzieren nach neueren rechnerischen und spektrometrischen Befunden den Anteil des 6s-AO's an der Hybridisierung. Statt dessen wird die Wechselwirkung der 5d-AO's des Quecksilbers mit den p-Niveaus der Liganden der untersuchten Systeme $HgCl_2$, $HgCl_4^{2-}$ und HgS_2^{2-} und HgS_4^{6-} als bindungsbestimmend erachtet (Abb.2). Damit wird der Strukturtyp von der Donorfähigkeit - und von dem Raumbedarf - der Liganden bestimmt. Dies bestätigt die Beobachtung GRDENIC's[5], der stärkere Donor begünstigt die höhere Koordinationszahl.

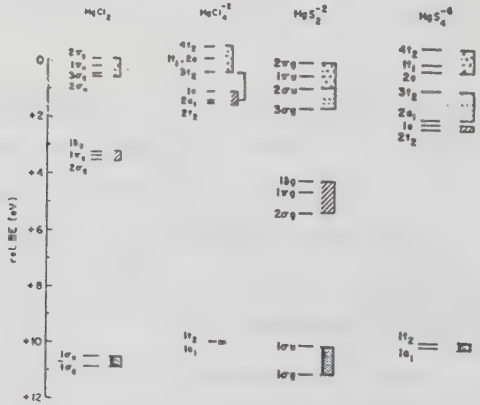


Abb.2 Energieniveausschemata verschiedener Quecksilber-Systeme

Alle diese Modelle ordnen dem Quecksilber in seinen beiden Oxidationsstufen +1 und +2 kleine Koordinationszahlen zu, im Gegensatz zu den verwandten d^{10}-Kationen der 1. und 2. Nebengruppe des Periodensystems. Dabei werden aber nicht alle Phänomene erklärbar, z.B. das Auftreten des trigonalen Bindungstyps in den Verbindungen der Art $(L_2\text{-Hg-Hg-}L_2)^{2+}$, dessen Bindungsverhältnisse noch nicht rechnerisch erfaßt werden konnten.

2.2 Das Bindungsverhalten des Cyanidions

Aufgrund seines chemischen Verhaltens wird das Cyanidion zu den Pseudohalogenidionen gerechnet. So bildet es mit Silber(I)-, Blei(II)- und Quecksilber(II)-Ionen teilweise schwerlösliche Salze und mit Metallen anionische Komplexe. Weiter existiert eine Pseudohalogenwasserstoffsäure, HCN, und ein Pseudohalogen, $(CN)_2$. Neben seinen rein ionischen Verbindungen - wie KCN -, bei denen über eine eventuelle Rotation des Cyanidions diskutiert wird, tritt es als Ligand auf.[13] Dabei überwiegt die Ausbildung von M-σ-Bindungen, die π-Donorfunktion spielt nur eine untergeordnete Rolle. Eine gewisse π-Akzeptorfähigkeit läßt sich in Molekülspektren beobachten. Dabei vermag das über eine M-σ-Bindung des Kohlenstoffs verknüpfte Cyanidion keine weitere M-σ-Bindung der Brückenart M-C-M´ zu bilden. Dagegen erlaubt der bifunktionelle Charakter des Liganden end-to-end-Verknüpfungen des Typs M-C-N-M´. Hier kann die N-M´-Bindung sogar der C-M-Bindung gleichwertig werden.[14] Derartige Brücken können auch streng linear sein.

Im allgemeinen beeinflußt die Differenz der Basizitäten der Metalle die Stabilität von end-to-end-Brücken, was im Sinne des Pearsonschen Konzepts hauptsächlich

Liganden mit Endatomen unterschiedlicher Basizität betrifft.[15,16] Im Ganzen zählt das Cyanidion zu den weichen Basen, aber eine Unterscheidung der einzelnen Atome nach härteren und weicheren Donoratomen ist nicht ohne weiteres möglich. Als Molekül besitzt das Cyanidion keine sehr unterschiedliche Ladungsverteilung; das Kohlenstoffatom sollte 40.9% und der Stickstoff 59.1% der Ladung tragen.[17] Andere Autoren führen ähnliche Werte an.[18]

Da eine numerische Erfassung der Begriffe Härte und Weichheit über die Orbitalenergien möglich ist[19] - hohe Orbitalenergiewerte repräsentieren weiche Lewis-Säuren wie Hg^{2+} -, sollte eine Betrachtung der Elektronenkonfiguration und der Orbitalenergien des Cyanidions aufschlußreich sein. Entsprechende Berechnungen wurden von verschiedenen Autoren angestellt.[20,21,22] So berechnet DØGGET[21] die von CLEMENTI[22] erhaltenen Orbitalenergien vom Kernabstand r. Durch Interpolation aus der Gesamtenergie ergibt sich ein Extremwert für einen Kernabstand r = 123.2 pm, was dem Stickstoff-Kohlenstoff-Abstand im isolierten Zustand des Moleküls - dem Grundzustand - entspricht. Daraus folgt die Elektronenkonfiguration $1\sigma^2\ 2\sigma^2\ 3\sigma^2\ 4\sigma^2\ 1\pi^4\ 5\sigma^2$. Die Besetzungszahlen χ nach RUEDENBERG[23] sind für die inneren Schalen am C und N Atom genau gleich 2; für

die freien Elektronenpaare, die σ- und die π-Bindungspaare (Indices e, σ, π) ergeben sich folgende Werte[21]:

Orbital	X_e		X_σ		X_π	
Atom	C	N	C	N	C	N
X	2.040	2.055	0.724	1.181	1.645	2.355

Dem 3σ-MO wird die σ-Bindung zugeschrieben, dem zweifach entarteten 1π-MO die π-Bindungen und dem 4σ - und 5σ -MO die freien Elektronenpaare. Das oberste besetzte Ligandenorbital 5σ wird weitgehend dem Kohlenstoff zugeordnet und für die Ligand-Metall-Bindung benutzt (Abb.3). Damit sollte der Kohlenstoff das weichere Ende des Liganden sein. Andere semiempirische Berechnungen weisen ebenfalls dem Kohlenstoff die stärkere Basizität zu[91]. In einkernigen Cyanokomplexen ist somit eine Bindung über den Kohlenstoff zu erwarten.

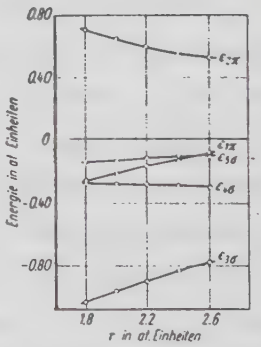


Abb.3 Energieniveaus in Abhängigkeit vom Abstand r

Eine Bestätigung dieser Thesen gestaltet sich aufgrund der sehr ähnlichen Streuanteile beider Atome bei den röntgenographischen Methoden schwierig. Manchmal kann

zur Unterscheidung eine Auswertung der thermischen Schwingungsellipsoide behilflich sein.[24] Signifikanztests können ebenfalls eine Aussage gestatten.[25] Die größte Bedeutung kommt aber der Neutronenbeugung zu; Messungen an $Hg(CN_2)$ und $K_2Zn(CN_4)$ bestätigen die Kohlenstoff-Metall-Bindung.[26,29]

Aus dem Vorangegangenen läßt sich bei Bildung von Cyanomercuratkomplexen eine Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung erwarten.

2.3 Eigenschaften der Erdalkalikationen

Die Erdalkalikationen sind schwerer polarisierbar als die isoelektronischen Alkalikationen. Andererseits üben sie aufgrund der hohen Ladungskonzentration eine stark polarisierende Wirkung auf Reaktionspartner aus. In den meisten Verbindungen überwiegt daher der ionische Charakter der Bindungen bis hin zu rein ionischen Salzen. Eine merkliche Tendenz zur Komplexbildung - vornehmlich mit Stickstoffliganden - zeigen nur Magnesium und Calzium; trotzdem werden schwach koordinative Kontakte zur Abdeckung der Koordinationssphäre beobachtet. Die Koordinationszahlen liegen in der Regel bei 6; die Neigung zu höherer Koordination steigt mit der Ordnungszahl. Kovalente Bindungsanteile sind nur bei Magnesium bekannt.

Sämtliche Erdalkalikationen sind gemäß PEARSON[16] als harte Lewis-Säuren zu bezeichnen. Dabei stellt Barium die weichere, Magnesium die härtere Säure dar. Nach der Einteilung der Metalle in Klassen a und b, entsprechend den Begriffen Hart und Weich, werden die Erdalkaliionen der Klasse a, beide Quecksilberkationen Hg_2^{2+}, Hg^{2+} der Klasse b zugeordnet.[27]

Nachfolgende Tabelle enthält einige Daten der Erdalkalimetalle; als Vergleich wird die weiche Base Hg^{2+}

angegeben.[19,28]

Lit.	Radius/pm (28)	$\frac{\text{Ladung}}{\text{Radius}}$ (28)	Ionis./eV (19)	E_0/eV (19)	E^*/eV (19)
Mg^{2+}	78	3.1	15.03	13.18	2.42
Ca^{2+}	106	2.0	11.87	10.43	2.33
Sr^{2+}	127	1.8	10.98	9.69	2.21
Ba^{2+}	143	1.5	9.95	8.80	1.89
Hg^{2+}	93	2.1	18.75	16.67	-4.64

Ionis. = 2. Ionisierungspotential

E_0 = Orbitalenergie

Die E^* Werte stellen ein Maß für die Weichheit bzw. Härte einer Lewis-Säure dar.

Nach der HSAB-Theorie sollten somit für Erdalkalikationen harte Basen als Partner für stabile Verbindungen fungieren.[16] Die Neigung kristallwasserhaltige Spezies zu bilden - Wasser zählt zu den harten Basen - wäre damit erklärbar.

2.4 Literaturübersicht von Quecksilber - Cyanid-Systemen

2.4.1 Quecksilbercyanide

2.4.1.1 Quecksilbercyanid

Die Struktur des Quecksilbercyanides ist durch das nahezu lineare Grundelement NC-Hg-CN geprägt, dessen Kohlenstoff-Quecksilber-Anordnung durch Neutronenbeugungsuntersuchungen bewiesen werden konnte.[29,30] Diese Bindung besitzt deutliche kovalente Anteile; so bleibt die lineare Einheit auch in Lösung erhalten. Der Aufbau der Struktur läßt sich durch ein zick-zack-artiges Muster von $Hg(CN)_2$ beschreiben, wobei jedes Quecksilberatom von jeweils zwei Arten von zwei gleich weit entfernten Stickstoffatomen der Nachbarmoleküle umgeben ist. Der kürzeste dabei auftretende Stickstoff-Quecksilber-Abstand ist mit 274 pm deutlich kleiner als der Van-der-Waals-Kontakt (310 pm), aber größer als eine kovalente Bindungslänge, die um 215 pm zu erwarten wäre.

2.4.1.2 Quecksilbercyanidkomplexe

Auch in der orthorhombischen Komplexverbindung [31] $Hg(CN)_2 \cdot MeOH$ bleibt die lineare Grundeinheit erhalten.

Jedes Quecksilberatom ist in erster Linie von zwei Kohlenstoffen der Cyanidgruppen digonal umgeben; zusätzlich treten je zwei schwache Hg-O (280 pm) und Hg-N (301 pm) Kontakte auf, die der Van-der-Waals-Art entsprechen. Somit besitzt jedes Quecksilberatom eine oktaedrische Koordinationssphäre.

Die Verbindung $Hg(CN)_2 \cdot THF$ kann im wesentlichen als ein Quecksilbercyanidgitter beschrieben werden, in dessen Lücken die Tetrahydrofuranmoleküle eingelagert sind.[32] Es entstehen drei Arten von verzerrt oktaedrischen Koordinationspolyedern; eine Achse wird von der $Hg(CN)_2$-Einheit gebildet. Das Quecksilberatom wird von vier Sauerstoffatomen - hier ist die $Hg(CN)_2$-Achse streng linear - oder von vier Stickstoffatomen oder von zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen umgeben.

Komplexe mit Pyridin und Pyridinderivaten wurden bisher nur spektrometrisch beschrieben.[33] Die Ergebnisse lassen auch hier eine NC-Hg-CN-Einheit erwarten, mit einer zusätzlichen Koordination Hg-CN—Hg, die etwas stärker als im freien $Hg(CN)_2$ sein soll.

Nachfolgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der Bindungslängen der verschiedenen Quecksilbercyanide mit unterschiedlicher Koordinationssphäre.

	$Hg(CN)_2$	$Hg(CN)_2 \cdot CH_3OH$	$Hg(CN)_2 \cdot THF$		
KZ	2+4N	2+2N+2O	2+4N	2+4O	2+2N+2O
Hg-C (pm)	201	197	198	217	207
Hg-N "	274	301	283		286
Hg-O "		280		280	296
C-N "	113	110,118	114	107	113
∢ C-Hg-C (°)	175	179	176	180	173
∢ Hg-C-N "	177	172,166	179	180	175
Lit.	30	31		32	

2.4.2 Anionische Cyanomercuratkomplexe

Bei allen bisher untersuchten Cyanohalogeno- und Cyanopseudohalogenomercuraten ein- oder zweiwertiger Kationen konnte kein größerer Einfluß auf den linearen Baustein NC-Hg-CN beobachtet werden.[34,35] Eine Änderung der Geometrie sollte dagegen bei reinen Cyanomercuraten stattfinden.

2.4.2.1 Tricyanomercurate

Ein erstes beschriebenes Tricyanomercurat $KHg(CN)_3$[36] stellt sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von $Hg(CN)_2$ und $K_2Hg(CN)_4$ heraus.[37] Dies dürfte auch

auf ein in der älteren Literatur erwähntes $NaHg(CN)_3 \cdot 1.5\ H_2O$ zutreffen.[38]

Die trigonal-planare Koordinationssphäre ist annähernd in den isostrukturellen Verbindungen $CsHg(CN)_3$ und $RbHg(CN)_3$ verwirklicht.[39] Da jedoch jedes Quecksilberatom zusätzlich von einem Stickstoffatom einer benachbarten Cyanogruppe schwach koordiniert wird, entsteht eine Kettenstruktur aus trigonalen Pyramiden. Der auftretende Hg—N-Kontakt ist dabei mit 261 pm deutlich geringer als in den $Hg(CN)_2$-Verbindungen. Großvolumige Gegenkationen sollten die trigonal-planare Anordnung stabilisieren. Dies führte aber nur in einem Falle zu einer Struktur in der vollständig getrennte trigonale Baueinheiten vorliegen, durch Verwendung eines extrem sperrigen Kations zu $\{((C_6H_5)_3P)_2N\}Hg(CN)_3$.[39]

2.4.2.2 Tetracyanomercurate

Schon 1922 beschreibt DICKINSON eine reguläre Spinellstruktur von $K_2Hg(CN)_4$.[40] Die Quecksilber-Kohlenstoff- und Kalium-Stickstoff-Abstände werden als 265 und 325 pm angegeben. Spätere Untersuchungen zeigen eine verzerrte Spinellstruktur mit kürzeren Hg-C-Abständen.[41]

Verzerrte Spinellstrukturen werden aus Einkristall- und Pulveraufnahmen für weitere Tetracyanomercurat-

komplexe mit Lithium, Natrium, Caesium und Thallium abgeleitet.[42]

Kalium- und Rubidiumtetracyanomercurat besitzen eine ferroelastische Tieftemperaturphase der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$.[43]

Als eine Cristobalit- oder aufgefüllte Zinkblendestruktur läßt sich $N(C_2H_5)_4NaHg(CN)_4$ beschreiben.[39] Die Siliziumlagen werden von Natrium und Quecksilber alternierend besetzt. $N(C_2H_5)_4^+$ befindet sich statistisch verteilt in den $Na_4Hg_6(CN)_{12}$-Einheiten. Die unbesetzten Hohlräume können durch geeignete Lösungsmittelmoleküle aufgefüllt werden.

In der Clathratverbindung $Cd(NH_3)_2Hg(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$ ist das Quecksilber im Gegensatz zu den üblichen Hoffmann-Clathraten - $M^{II}(NH_3)_2M^{II}(CN)_4 \cdot 2L$ - nicht quadratisch planar sondern verzerrt tetraederisch umgeben. Zwei Stickstoffatome des Ammoniums und vier des Cyanids bilden das verzerrte Cadmiumoktaeder. Das Benzol befindet sich statistisch in den Käfigen.[44]

Sonst existieren für Tetracyanomercurate mit zweiwertigen Kationen spärliche, teils nur auf Analysenergebnisse gestützte Hinweise.

2.5 Literaturübersicht von Erdalkalicyanoverbindungen

2.5.1 Die Erdalkalicyanide

Im Gegensatz zu den Erdalkalihalogeniden, deren zumeist kristallwasserhaltige Verbindungen nicht nur spektrometrisch, sondern auch röntgenographisch aufgeklärt sind, existieren nur wenige Arbeiten über Erdalkalipseudohalogenide.

Auffallend ist die Tendenz der Erdalkalikationen, ihre Koordinationssphäre mit harten Lewis-Basen zu ergänzen. Erdalkalithiocyanate liegen z.B. in der hydratisierten Form vor. Die Reihe der Erdalkalicyanide zeigt die Spezies:

$Mg(CN)_2$ $Mg(CN)_2 \cdot 2NH_3$

$Ca(CN)_2$ $Ca(CN)_2 \cdot 2NH_3$

$Sr(CN)_2 \cdot 4H_2O$

$Ba(CN)_2 \cdot 2H_2O$

Diese Verbindungen wurden bisher nicht strukturchemisch untersucht.

Das Fehlen der ligandenfreien Strontium- und Bariumverbindungen dürfte in dem großen Ionenradius, der eine hohe Koordinationszahl fördert, seine Ursache haben. Die starke Polarisationswirkung der kleinen, ladungskonzentrierten Magnesium- und Calziumionen scheint eine

Hydrolyse der hydrathaltigen Cyanidform zu begünstigen.

2.5.2 Die Erdalkalicyanoverbindungen

So wie Cyanoverbindungen überhaupt nur einen kleinen Teil der bearbeiteten Substanzen ausmachen, existieren wenige Arbeiten über Erdalkalicyanometallate. Darunter sind vor allem die Komplexe der Eisen-[45] und Platinmetalle[46] bekannt, allerdings nur wenige strukturell beschrieben.

2.6 Literaturübersicht von Quecksilber(I)-Verbindungen

2.6.1 Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Die am häufigsten in der Literatur beschriebenen Quecksilber(I)-Verbindungen sind die mit Stickstoffliganden, wobei zwischen drei- und vierbindigen Stickstoffdonoren zu unterscheiden ist.

Den Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff wird das Bauelement N-Hg-Hg-N zugrundegelegt, gestützt auf spektrometrische Ergebnisse. Je nach Art des Liganden sollten Gruppen-, Ketten- und Blattstrukturen resultieren. Einige der eingesetzten NH-aciden Liganden sind nachstehend aufgeführt:

$(HN\text{-}CO\text{-}CH_3)_2$		Lit.47
$HNSO_2FR$	mit R = SO_2F, CO_2Et, $CON(Et)_2$	Lit. 2
$CO(NHSO_2F)_2$		"

Die bei Umsetzungen von Diquecksilber(I)-dinitrat mit aromatischen Sulfonyl- und Acylcyanamiden erhaltenen Produkte könnten über den Amid- oder den Pyridinstickstoff, dies entspricht dem aciden oder dem basischen Zentrum, gebunden sein.[48] Die Auswertung der IR-Spektren ergibt keine eindeutigen Schlußfolgerungen, so daß sich dies Addukte noch nicht eingliedern lassen.

Aus der Vielzahl möglicher Stickstoffliganden waren in erster Linie schwach basische Stickstoffheterocyclen und aromatische Amine am besten geeignet, zu Addukten zu führen, die eine Quecksilber-Stickstoff-Bindung über einen vierfach koordinierten Stickstoff enthalten. Fast alle der erhaltenen Verbindungen entsprechen dem Typ L-Hg-Hg-L. Zusätzlich wird das Quecksilber durch Stickstoff und Sauerstoff in inter- und intramolekularer Art koordiniert.

Der Winkel Hg-Hg-N bewegt sich dabei zwischen Werten von 164° und 180°, der Abstand Hg-N von 215 bis 220 pm. Der Hg-Hg-Abstand dagegen bleibt in einem engeren Rahmen von 248 bis 252 pm (Tab.1 auf Seite 25). Nur der Hg-Hg- Abstand der Chinolinverbindung, $Hg_2(chinolin)_2(NO_3)_2$, ist mit 255.1 pm größer.[3] Auffallend ist die strenge Linearität des $Hg_2(acridin)_2(ClO_4)_2$. Das Quecksilber wird hier zusätzlich von zwei Sauerstoffatomen im Abstand von 296 pm - nahe an der Grenze zum Van-der-Waals-Kontakt - koordiniert.[49] Diese Verbindung stellt damit ein ideales Bild einer Quecksilber(I)-Stickstoff-Spezies dar.

Einen ähnlichen Aufbau zeigen $Hg_2(3\text{-}Cl\text{-}py)_2(ClO_4)_2$[50] und $Hg_2(3\text{-}SO_3\text{-}py)_2 2H_2O$ [51]. Eine weitere Koordination von einem Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen tritt im $Hg_2(4\text{-}CN\text{-}py)_2(ClO_4)_2$[52] - mit einer kovalenten Pyridin-

stickstoffbindung, im $Hg_2(3\text{-}NH_2\text{-}py)_2(ClO_4)_2$[53] - mit einer kovalenten Aminstickstoffbindung - und im $Hg_2(1.8\text{-}naphthyridin)_2(ClO_4)_2$[54] auf. Drei zusätzliche Sauerstoffkoordinationen werden im $Hg_2(chinolin)_2(NO_3)_2$ beobachtet [3].

Diese Sauerstoffkontakte bewegen sich in einem Bereich von 262 pm - $Hg_2(3\text{-}SO_3\text{-}py)_2 \cdot 2H_2O$ - bis 298 pm - $Hg_2(acridin)_2(ClO_4)_2$. Der Abstand der koordinativen Stickstoffbindung im $Hg_2(4\text{-}CN\text{-}py)_2(ClO_4)_2$ wird mit 294 pm angegeben.

Daneben existieren noch andere, vom 1:1-Verhältnis abweichende Verbindungen. Die 1:2-Additionsprodukte sollten dem Typ $L_2\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}L_2$ nahekommen. So wurden durch Umsetzungen mit verschieden substituierten Anilinen und Pyridinen, teilweise durch einen Basizitätsmindernden Einfluß des Lösungsmittels, entsprechende Hg_2L_4-Spezies erhalten.[1] Röntgenographisch charakterisiert wurde das Benzylpyridinderivat $Hg_2(4\text{-benzylpy})(ClO_4)_2$[56]. Anhand der Daten - Hg-N 222.7 pm, ∢ Hg-Hg-N 153.9° der kovalenten Bindung und Hg-N 247.6 pm, ∢ Hg-Hg-N 118.4° des koordinativen Ligandenkontaktes - läßt sich diese Struktur als Übergang von der digonalen zur trigonalen Form diskutieren. Im übrigen vervollständigen zwei weitere Sauerstoffkontakte die Koordinationssphäre des Quecksilbers.

Die einzige gesicherte Kettenstruktur ist in der 1.4-Diazinverbindung $Hg_2(1.4\text{-diazin})(NO_3)_2$ verifiziert (4). Die Quecksilberhanteln werden über den paraständigen Stickstoff der Diazinringe zu einer Kette verknüpft. Daneben koordinieren zwei Sauerstoffatome der Nitratanionen.

Das 1.10-phenanthrolin-diquecksilber(I)-dinitrat stellt eine absolute Ausnahme der Hg-N-Verbindungen dar, da hier ein gemischtes Additionsverhalten auftritt (Abb.4).[57] Das eine Phenanthrolinmolekül ist über beide Stickstoffatome - kovalent Hg-N 230 pm, koordinativ Hg-N 248 pm - an einem Quecksilber gebunden mit den Winkeln Hg-Hg-N 131.7° bzw. 136.7°. Zwei Sauerstoffatome eines Nitratanions koordinieren zusätzlich. Das zweite Quecksilberatom der Hantel zeigt dagegen typisches Hg-O-Bindungsverhalten zu den Nitrat-Sauerstoffatomen. Es treten eine kovalente und vier koordinative Sauerstoffkontakte von drei Nitratanionen auf. Die Struktur insgesamt läßt sich als von NO_3^--Schichten getrennte $Hg_2(phen)$-Schichten beschreiben.

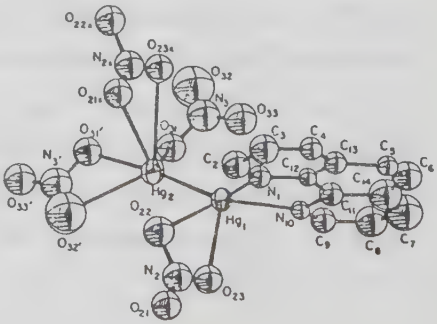


Abb.4 $Hg_2(phen)(NO_3)_2$

Neben dem Verhalten des $Hg_2(phen)(NO_3)_2$ ist die Tendenz festzuhalten, daß für den Fall des Angebotes eines möglichen Stickstoffdonors und eines Sauerstoffdonors der Stickstoff bevorzugt wird. Dies manifestiert sich in Verbindungen wie $Hg_2(3\text{-}SO_3\text{-}py)_2 2H_2O$ und den Aminobenzolsulfonaten.[51,58]

Tab.1 Quecksilber-Stickstoff Daten verschiedener Verbindungen $Hg_2(Ligand)_x$ mit x = 1,2

Ligand	Hg-Hg	Hg-N	Hg-Hg-N	Lit.	Koord.
acridin	251.8	215	180	49	N+2O
3-Cl-py	248.7	231	167	50	"
$3\text{-}SO_3\text{-}py$	249.4	220	165	51	"
1.4-diazin	249.9	255	167	4	"
4-NC-py	249.8	216,294	176,99	52	N+N+2O
$3\text{-}H_2N\text{-}py$	251.1	219,172	172,162	53	"
1.8-naphth.	251.1	203,278	174,128	54	
4-benzylpy	250.8	222,247	153,118	56	2N+2O
1.10-phen	251.6	230,248	131,136	57	"
chinolin	255.1	217	167	3	N+3O

Hg-Hg und Hg-N in pm;
Hg-Hg-N-Winkel in Grad °

2.6.2 Weitere Diquecksilber(I)-Verbindungen

Unter der Vielzahl der beschriebenen Diquecksilber(I)-Verbindungen seien hier nur noch einige herausgegriffen.

2.6.2.1 Die Quecksilber(I)-Sauerstoff-Bindung

Das Quecksilber(I)-Sauerstoff-Bindungsverhalten verläuft im wesentlichen analog zu dem des Stickstoffes. Grundelement ist wieder die nahezu lineare O-Hg-Hg-O-Einheit. Als Beispiel soll das Diaquokation dienen, von dem auch MO-Berechnungen vorliegen (Abb.1).[55] H_2O-Hg-Hg-OH_2^{2+} liegt nicht nur in wässrigen Lösungen von Diquecksilber(I)-Salzen vor[59], sondern auch in vielen kristallisierten Hydraten.[60,61] In wässriger perchlorsaurer Lösung wurde ein - konzentrationsunabhängiger - Hg-Hg-Abstand von 252 pm ermittelt[59], der Hg-O-Abstand war 200 pm. Diese Werte entsprechen denen in den Festkörpern, dazu kommen noch drei koordinative Sauerstoffkontakte.

Neben den Gruppenstrukturen sind auch kettenförmige Verknüpfungen bekannt. Ein Vergleich der Daten (Tab.2) zeigt eine Aufweitung der Hg-O-Bindung auf 216-223 pm im $(Hg_2)_3(AsO_4)_2$, auf 224 pm im Hg_2SO_4 und eine Verkleinerung des Hg-Hg-O-Winkels auf 153° bzw. 164°.[62,63]

Tab.2 Abstände und Winkel einiger Hg-O Verbindungen

Verbindung	Hg-Hg pm	$Hg\text{-}O_{kov}$ pm	$Hg\text{-}O_{kov}$ ∢°	$Hg\text{-}O_{koor}$ pm	$Hg\text{-}O_{koor}$ ∢°	Lit.	Typ
$Hg_2(NO_3)_2 2H_2O$	250.8	213	167	267	107	60	0+30
				275	117		
				281	101		
Hg_2SO_4	250.0	224	164	249	125	63	"
				272	103		
				293	103		
$Hg_2(NO_3)_2$ diox	250.0	211	171	262	111	65	"
				273	102		
				288	-		
$Hg(py\text{-}O)(ClO_4)_2$	252.2	219	159	253	112	66	"
				255	118		
				296	91		
		234	149	243	106		
				256	131		
				277	104		
$Hg_2(phen)(NO_3)_2$	251.6	222	171	275	105	57	"
				281	126		
				284	119		
$(Hg_2)_3(AsO_4)_2$	253.5	216	153	242	112	62	0+20
				271	117		
		222	157	246	114		
				247	105		
		223	146	248	124		
				268	105		

$Hg\text{-}O_{kov}$ = kovalente Bindung

$Hg\text{-}O_{koor}$ = koordinative Bindung

Die Kettenstruktur des Hg_2(o-phthalat) resultiert aus dem zweizähnigen Verhalten des Liganden.[64] Das Dioxan im $Hg_2(NO_3)_2$Dioxan hat nur eine Brückenfunktion über koordinative Kontakte, ein Nitrat ist kovalent fixiert.[65]

Ausnahmen sind das Hg_2(py-oxid)$_4(ClO_4)_2$ [66], in dem drei Pyridinoxidmoleküle zwei Quecksilberhanteln verbrücken und das vierte eine kovalente Bindung eingeht, und das $Hg_2(OPPh_3)_6(ClO_4)_2$, in dem das Quecksilber verzerrt tetraedrisch umgeben ist.[66]

2.6.2.2 Weitere Verbindungen mit anderen Donoren

Neben dem Sauerstoff als Donor können noch weitere Elemente der 6.Hauptgruppe als Reaktionspartner fungieren. So sind einige Verbindungen des Quecksilber(I) mit Schwefelheterocyclen[67] und Selen-Addukte[68] bekannt. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß im Gegensatz zu der Quecksilber(II)-Chemie keine Kohlenstoff-Addukte bekannt sind. Offensichtlich ist die Donizität hier zu groß , um die labile Quecksilber-Metallbindung aufrechtzuerhalten. Besitzt ein Ligand gleichzeitig einen Stickstoffdonor - wie Cyanoanionen - können bei geringer Basizität Hg-N-Bindungen ausgebildet werden.[69]

2.7 Stabilitätskriterien von Quecksilber(I)-Verbindungen

Um bei der Reaktion eines Liganden mit einem Diquecksilber(I)-Salz das gewünschte Diquecksilber(I)-Addukt zu erhalten, muß die Disproportionierungsreaktion zu metallischem Quecksilber und einer Quecksilber(II)-Verbindung und die Bildung von basischen Diquecksilber(I)-Salzen unterdrückt werden. In dieses Reaktionsschema greifen verschiedene Faktoren ein, deren Größen gegeneinander abgewogen werden müssen.

So sollte die Donorstärke des Liganden einerseits groß genug sein, um überhaupt eine Bindung zu ermöglichen - d.h. die Substitution anderer Liganden wie aus wässrigem Medium die Wassermoleküle aus dem Diaquokation $H_2O\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}OH_2^{2+}$ zu verdrängen - andererseits gering genug, um die Hg-Hg-Bindung nicht bis zur Disproportionierung zu schwächen.

Mit der Donizität geht die durch den Liganden hervorgerufene Basizität in den Reaktionsverlauf ein. Wird diese zu groß, wird die Entstehung basischer Diquecksilber(I)-Salze begünstigt.

Der pKa-Bereich für Stickstoffliganden liegt bei 3.35-5.21 und sollte nicht überschritten werden.[66]

Aus dem Disproportionierungsgleichgewicht $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^o + Hg^{2+}$

mit einer Konstanten von

$$K = \frac{c_{Hg^{2+}}}{c_{Hg_2^{2+}}} = 1.15 \cdot 10^{-2}$$

lassen sich folgende Erwägungen - mit der Einschränkung, daß der Wert sich auf wässrige, saure Lösungen bezieht - ableiten. Entweder sollte der Diquecksilber (I)-Komplex unlöslich, der Quecksilber(II)-Komplex dagegen gut löslich sein, oder die Komplexbildungskonstante der Quecksilber(I)-Verbindung groß gegenüber der des Quecksilber(II).

Dementsprechend muß das Lösungsmittel gewählt werden, d.h. das Kriterium der Löslichkeiten, der Stabilisierungseffekt der Produkte und geeignete Basizität schränken die Auswahl sehr ein. So eignen sich Sauerstoff-Lösungsmittel besser als die des Stickstoffs, auf Grund der günstigeren Koordinierungseigenschaften des Sauerstoffs, das zu einer Stabilisierung führt. Geeignete Stickstofflösungsmittel reagieren dagegen leicht selbst unter Bildung von Diquecksilber(I)-Verbindungen oder lösen Disproportionierung aus.

Daneben spielen auch noch sterische Einflüsse und die Reaktionstemperatur eine Rolle. Nötige Anionen sollten gute Koordinierungseigenschaften besitzen.

3. Problemstellung

Die Darstellung stabiler Produkte sollte neue Erkenntnisse - oder zumindest eine Ergänzung bereits bekannter Tatsachen - über Bindungsverhältnisse und Koordinationseigenschaften des Quecksilberatoms geben. Da die Wahl der Reaktionspartner ausschlaggebend für das entstehende Produkt ist, kann man erwarten, durch geeignete Liganden bestimmte Koordinationen zu erzielen.

Durch Einsatz eines mehrzähnigen Liganden, wie Urotropin, sollte eine verbrückte Quecksilber(I)-Struktur entstehen. Die Auswahl eines solchen wird durch seine Geometrie, Donor- und Basizitätseigenschaften bestimmt. Nach Darstellung der Quecksilber(I)-Verbindung, wobei Rückschlüsse auf die Stabilitätskriterien möglich sind, sollte die nachfolgende Strukturuntersuchung neue bindungsspezifische Daten über das System der Quecksilber(I)-Spezies liefern.

Der Einsatz zweiwertiger Kationen, speziell der Erdalkalikationen, sollte dem Tetracyanomercurat(II)-System ermöglichen, eine Raumstruktur auszubilden. Von Interesse ist hier die Koordination der Metallzentren. Durch Darstellung und Charakterisierung der Produkte sollte die Reihe der Mercurate(II) ergänzt und ein Beitrag zu dieser speziellen Strukturchemie geleistet werden.

4. Arbeiten zur Chemie der Erdalkalitetracyanomercurate

4.1 Die Wahl der Präparationsmethode

In der älteren Literatur finden sich Hinweise, gestützt auf Analysenergebnisse und IR-spektrometrische Untersuchungen wässriger Lösungen auf die Existenz folgender Verbindungen: [70-73]

$MgHg(CN)_4$		$MgHg_2(CN)_6$	$Mg_2Hg_3(CN)_{10}5H_2O$
$CaHg(CN)_4$		$CaHg_2(CN)_6$	$Ca_2Hg_3(CN)_{10}6H_2O$
$SrHg(CN)_4$	$SrHg(CN)_45H_2O$	$SrHg_2(CN)_6$	
$BaHg(CN)_4$	$BaHg(CN)_43H_2O$	$BaHg_2(CN)_6$	$Ba_2Hg_3(CN)_{10}23H_2O$

Während die wasserfreien Spezies nur aufgrund von berechneten Bildungsenthalpien[72] und aus der Gefrierpunktserniedrigung Δg von Gemischen $M^{II}(CN)_2$ und $Hg(CN)_2$ in eutektischen Eis-Kaliumnitrat-Mischungen[73] postuliert wurden, sollen die hydrathaltigen Cyanide aus wässrigen Lösungen nach isothermem Verdunsten entstanden sein. Gegen die Existenz von Verbindungen der Art $M^{II}Hg_2(CN)_6$ sprechen Untersuchungen IR-spektrometrischer Arbeiten, die dimere oder gar trimere Anionen ausschließen.[74]
Im Rahmen dieser Arbeit scheiterte der Versuch, die Cyanomercurate aus wässriger Lösung darzustellen. Neben Blausäure konnten nur "Produkte" wie Carbonate und

$Hg(CN)_2$ festgestellt werden. Dies dürfte auf das Verhalten der wässrigen Cyanid-Lösung zurückzuführen sein. Der Cyanomercurat(II)-Komplex gehört zwar zu den stabilsten Cyanokomplexen, aber die stark polarisierende Wirkung der Erdalkalikationen, die harte Lewis-Säuren darstellen, unterstützen die Hydrolyseneigung des Cyanids. So bleibt die Lösung stabil bis zum Einengen. Dann fallen stabilere Produkte wie Erdalkalihydroxide und -carbonate und Quecksilbercyanid unter Abspaltung von Blausäure aus.

Um diesem Prozeß entgegenzuwirken, wurde ein wasserfreies Medium gewählt. Da die Edukte in dem Lösungsmittel löslich sein sollten, fiel die Wahl auf Methanol und Ethanol.

Das Problem, die Erdalkalicyanide wasserfrei und rein zu erhalten, führte zu einer Änderung in der Präparatiosmethode. Ausgehend von den Erdalkalihalogeniden wurde zu einer methanolischen Lösung von $K_2Hg(CN)_4$ das Halogenid zugegeben und das entstehende KCl - in alkoholischer Lösung unlöslich und durch eine große Gitterenergie begünstigt - abfiltriert.

Das isotherme Verdunsten der so erhaltenen Lösung brachte aber keinen Erfolg. Nur die Existenz von amorphem $BaHg(CN)_4$ konnte durch Analyse und IR-Spektrometrie wahrscheinlich gemacht werden.

Der Einsatz eines geeigneten Liganden für die Erdalkalikationen sollte im erwarteten Produkt nicht nur die Koordinationssphäre des Kations sättigen, sondern auch die cyanidische Lösung stabilisieren.
Da die Erdalkalikationen gut mit Stickstoffliganden reagieren, wurde aufgrund der günstigen Basizität Pyridin ausgewählt.
Nach Einengen der alkoholischen Lösung wurde entweder Pyridin direkt zugegeben, mit anschließendem weiteren Konzentrieren der Lösung, oder ein Dialyseschlauch, der als diffusionskontrollierende Membran fungiert, mit Pyridin gefüllt, eingebracht.
Zur Gewährleistung des Feuchtigkeitausschlusses wurden alle Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Folgende Produkte konnten isoliert werden:

$MgHg(CN)_4 2py$

$CaHg(CN)_4 2py$

$SrHg(CN)_4 4py$

$BaHg(CN)_4 4py$

Leider konnten nur die Strontium- und die Bariumverbindung für Einkristallaufnahmen in Lindemann-Röhrchen aufbereitet werden. Diese beiden besitzen neben einer Hygroskopie genügende Stabilität - auch mechanischer Art - um verarbeitet zu werden. Die beiden anderen

zerfielen nach Entfernen der Mutterlauge und konnten nur in ihrer amorphen Form charakterisiert werden. Der Versuch, die sehr weichen Kristalle mit Mutterlauge in ein Lindemann-Röhrchen einzubringen, scheiterte an der mechanischen Instabilität.

4.2 Schwingungsspektrometrische Untersuchungen

4.2.1 Allgemeines

Im freien Cyanid tritt nur eine Absorptionsbande der Valenzschwingung auf. Sie liegt bei wässrigen Alkalicyanidlösungen bei 2080 cm^{-1} und ist von der Elektropositivität des Kations abhängig, der Wert der Frequenz fällt mit steigender Elektroposivität.[75]

Die Ausbildung einer M-C-σ-Bindung bedingt eine Erhöhung der Frequenz, die ebenfalls mit der steigenden Elektroposivität wächst.

Eine weitere höherfrequente Verschiebung erfolgt bei Bildung verbrückter Komplexe M-CN-M´, die gleichermassen von der Stärke der N-M´-Bindung abhängig ist.

Die niederfrequenten Schwingungen im Bereich 600 bis 50 cm^{-1} sind dagegen noch nicht eindeutig den auftretenden Schwingungen zugeordnet. Hier liegen die M-C-Valenzschwingung ν(MC), die M-CN- und C-M-C-Deformationsschwingungen δ(MCN) und δ(CMC) vor.

Nach Berechnung der Normalschwingungen sollten folgende Bandenlagen zu erwarten sein : [75]

ν(MC)	600 - 350 cm^{-1}
δ(MCN)	500 - 350 cm^{-1}
δ(CMC)	120 - 60 cm^{-1}

Auch die Lage dieser Schwingungen ist von den Bindungsverhältnissen abhängig.

$Hg(CN)_2$ besitzt als lineares, freies Molekül der Punktgruppe $D_{\infty h}$ $3n-5 = 10$ innere Schwingungen der Rassen: $2\Sigma_g^+ + 2\Sigma_u^+ + 1\Pi_g + 2\Pi_u$, im Spektrum des kristallinen $Hg(CN)_2$ erscheinen sie mit den Frequenzwerten:[76]

IR				Ra			
Σ_u^+:	ν(CN)	2194	cm^{-1}	Σ_g^+:	ν(CN)	2195	cm^{-1}
	ν(CHgC)	442	"		ν(CHgC)	413	"
Π_u:	δ(HgCN)	341	"	Π_g:	δ (HgCN)	276	"
	δ(CHgC)	105	"				
	"	85	"				

Die IR-aktive δ(CHgC) ist aufgrund des Kristallfeldes aufgespalten.

4.2.1.1 Das Schwingungsspektrum von $K_2Hg(CN)_4$

Der $Hg(CN)_4^{2-}$-Tetraeder, als ideal angenommen, sollte neun innere Schwingungen der Symmetrierassen $2A_1(R) + 2E(R) + 4F_2(IR,R) + E_1(-)$ besitzen. Folgende Werte wurden selbst gemessen, Zuordnungen getroffen und mit den Literaturwerten verglichen.[92]

IR				Ra			
F_2:	ν(CN)	2145	cm^{-1}	A_1:	ν(CN)	2148	cm^{-1}
	ν(HgC)	335	"		ν(HgC)	340	"
				E:	δ(CHgC)	121	"

4.2.1.2 Das IR-Spektrum des Pyridins

Von den Absorptionsbanden des Heterocyclus sind in diesem Falle nur die ν(CN) und die ν(CC) von Bedeutung, da durch Koordination eine höherfrequente Verschiebung erfolgen sollte.

Im Pyridin liegt die ν(CN) bei 1605 cm^{-1}, die ν(CC) bei 1585 cm^{-1}.

4.2.2 Die Schwingungsspektren der Erdalkalitetracyanomercurate

Aufgrund der starken Fluoreszenz der Verbindungen konnte der niederfrequente Bereich in den Raman-Spektren nicht berücksichtigt werden.

In den IR-Spektren konnten im Bereich unter 300 cm^{-1} keine sicheren Aussagen getroffen werden.

Bis auf geringe Änderungen der Intensitäten erscheinen die Pyridinbanden in allen vier vermessenen Verbindungen gleich, mit Ausnahme der oben erwähnten Valenzschwingungen. Allerdings tritt in der Barium- und Strontiumverbindung eine zusätzliche schwache Bande bei 1230 cm^{-1} auf, was eventuell auf die Kristallinität zurückzuführen ist.

Tab.3 zeigt die gemessenen Werte der charakteristischen Gruppenfrequenzen und Zuordnungsvorschläge.

	$BaHg(CN)_4 4Py$		$SrHg(CN)_4 4Py$		$CaHg(CN)_4 2Py$		$MgHg(CN)_4 2Py$		Zuordnung
IR-Frequenz cm^{-1}	2142	vs	2155	vs	2171	vs	2193	vs	ν(CN)
	1615	m	1618	m	1630	m	1641	w	ν(C=N) Py
	1590	vs	1590	s	1598	s	1605	vs	ν(C=C) Py
	408	m	410	m	415	sh	428	m	
					395	sb			
	340 335	sb	340	sb			325	w	ν(HgC)
							290	w	
Ra-Frequenz cm^{-1}	2146		2158		2169		2196		ν(CN)
							328		ν(HgC)
							275		δ(HgCN)
							193		δ(CHgC)

Tab.3 Die Schwingungsspektren der Erdalkalicyanomercurate

vs= sehr stark, s= stark, m= mittel, w= schwach, b= breit, sh= Schulter

Das Auftreten in allen vier Spektren der Erdalkalicyanomercurate von nur einer CN-Valenzschwingung läßt den Schluß auf das Vorliegen eines $Hg(CN)_4$-Tetraeders zu. Dies wird auch im niederfrequenten Bereich bei etwa 400 - 300 cm^{-1} bestätigt. Daher wurden die Zuordnungen im Sinne der Td-Symmetrie vorgeschlagen; die Einteilung der Derformationsschwingungen ist nicht eindeutig, zumal Reaktionen der Substanz mit dem Matrixmaterial bei der Probenvorbereitung nicht ausgeschlossen werden können. Die Bande 340/335 cm^{-1}(IR) der Bariumverbindung erscheint als Doppelpeak.

Allen Spektren gemeinsam ist die höherfrequente Verschiebung der charakteristischen Banden im Bereich 2200 - 400 cm^{-1} in der Reihe Barium, Strontium, Calcium und Magnesium. Da dieser Trend auch bei den wichtigen Pyridinfrequenzen zu erkennen ist, spricht dies für eine Koordination M^{II}-N, die mit fallender Ordnungszahl - damit steigender Polarisationswirkung - der Erdalkalikationen zunimmt. Diese Erdalkali-Stickstoff-Wechselwirkung scheint das CN^- genauso wie das Pyridin zu betreffen.

Da dieser Effekt bei der Magnesium-Verbindung am stärksten ist, könnte das Auftreten der Schwingung bei

290 cm^{-1} (IR), die mit dem Trend in den meßbaren Bereich wandert, erklärbar sein.

Aufgrund der Anzahl und der Lagen der Banden wird bei allen vier Erdalkalicyanomercuraten die Existenz eines $Hg(CN)_4$-Tetraeders und eine Erdalkali-Stickstoff-Koordination im Sinne einer Hg-C-N-M^{II}-Brücke und einer M^{II}-Ligand-Wechselwirkung vorgeschlagen.

Die IR-Banden, Hg-C-N betreffend, wären dann der Symmetrie-Rasse F_2, die Raman-Peaks A_1 und E zuzuordnen.

4.3 Röntgenographische Untersuchungen

4.3.1 Die Struktur von $BaHg(CN)_4 \cdot 4py$

4.3.1.1 Kristalldaten

Zur Präparation der Einkristalle wurden Kristalle in einer mit Stickstoff gefluteten Box unter dem Mikroskop ausgewählt und in Lindemann-Röhrchen eingebracht.
Aus Weißenberg- und Buerger-Präzessions-Aufnahmen wurden die Raumgruppe und die Zellmetrik festgelegt. Außerdem wurde die Substanz durch eine Guinier-Aufnahme charakterisiert.
Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall der Größe 0.24·0.16·0.16 mm in ein Lindemann-Röhrchen präpariert und auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer im ω-Scanmodus vermessen. Die Darstellung von Kugeln war wegen der Instabilität der Kristalle nicht möglich. Während der gesamten Messung wurden drei Standardreflexe periodisch beobachtet; sie waren zeitlich konstant. Tab.4 zeigt die Kristalldaten der Verbindung.

4.3.1.2 Modellfindung und Strukturverfeinerung

Die Strukturdaten wurden mit dem Programmsystem SHELX-76 [77] ausgewertet.
Unter Anbringung der üblichen LPG-Korrekturen wurden

Tab.4 Kristalldaten der Verbindung $BaHg(CN)_4 4py$

Formelmasse	758.36
Raumgruppe	$I\bar{4}$ (Nr.82 der Int. Tab.)
Gitterkonstanten [a]	a = 1119.4(7) pm
	c = 1057.9(7) pm
Volumen der Elementarzelle	$V = 1325.6 \cdot 10^6$ pm^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Dichten [b]	$d_{pyk} = 1.72$ gcm^{-3}
	$d_{rö} = 1.87$ gcm^{-3}
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 36.6$ cm^{-1}
Meßbereich	$3^o \leq \Theta \leq 22^o$
Meßgeschwindigkeit	0.15 ^{o}/s
Scanbreite in Grad	1.0 + 0.2·tanδ
Kristallhabitus	pyramidal
Kristallgröße	0.24·0.16·0.16 mm^3
Anzahl der gemessenen Reflexe	3630
davon unabhängig N	1670
Anzahl der Parameter P	91
N/P	18.3
R-Wert (R_w) [c]	3.97% (4.51%)

[a]) Gitterkonstanten aus Diffraktometermeßwerten

[b]) d_{pyk} : pyknometrisch unter CCl_4; $d_{rö}$: röntgenogr.

[c]) $R = \Sigma(|F_o - F_c|)/\Sigma |F_o|$

$R_w = \Sigma w^{1/2} |F_o - F_c| / \Sigma w^{1/2} |F_o|$

die Intensitäten in Strukturfaktoren umgewandelt und durch Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe zu einem unabhängigen Datensatz verarbeitet. Der interne Konsistenzfaktor für äquivalente Reflexe betrug 4.0%.

Die aus den Präzessionsaufnahmen bestimmte Laue-Symmetrie 4/m mit dem Zentrierungstyp I läßt für ein sinnvolles Modell der Struktur, das das $Hg(CN)_4$-Tetraeder postuliert, nur die azentrische Raumgruppe $I\bar{4}$ zu.

Aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese konnten zuerst die Quecksilber-Koordinaten bestimmt werden. Anschließende Fourier-Synthesen zeigten zunächst die Bariumlagen, dann die Stickstoff- und Kohlenstoffatome der Cyanide. Zuletzt erfolgt die Festlegung der Atome der Pyridinringe.

Vor den jeweiligen Fourier-Synthesen wurden die bereits bestimmten Parameter der Atome durch Full-Matrix-Least-Squares-Cyclen zur Konvergenz verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nicht ermittelt. Anschließend wurden für alle Atome anisotrope Tempera-

turfaktoren der Art $T = \exp(-2\pi^2 \cdot (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$ eingeführt. Außerdem wurde ein Wichtungsschema verwendet: $\omega \sim (\sigma^2(F) + 0.017221\ F^2)^{-1}$ mit $F = 10^{-6}$.
Eine Restelektronendichte-Untersuchung mittels einer Differenzfourieranalyse ergab einen Wert von 1.8 in der Nähe der CN-Lagen.

4.3.1.3 Beschreibung der Struktur

Tabelle 5 enthält die Koordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturparameter der Atome, Tabelle 6 die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.
Die Kristallstruktur der Verbindung wird durch die tetraedrische $Hg(CN)_4$-Einheit bestimmt. Die Cyanide verknüpfen - end-to-end - dodekaedrische $Ba(NC)_4py_4$-Gruppen.

Das $Hg(CN)_4$-Tetraeder ist nahezu ideal, die Abweichung vom Tetraederwinkel mit +/- 5° gering. Im Sinne der Stauchung der tetragonalen Elementarzelle ist der eine Winkel etwas aufgeweitet, der andere leicht verkleinert. Der mittlere Bindungswinkel von 176.2° der Hg-C-N-Gruppierung läßt diese fast linear erscheinen. Die Hg-C-Bindung ist leicht verlängert - mit 219.8 pm gegenüber 201 pm im $Hg(CN)_2$ [30] -, wogegen der C-N-Abstand mit 112.4 pm etwas kleiner als im $Hg(CN)_2$ -113 pm - ist.

Tab.5 Ortskoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturparameter in $Å^2$

Atom	Lage	x	y	z	U_{11} U_{13}	U_{22} U_{23}	U_{33} U_{12}
Hg	2a	0.0	0.0	0.0	0.0259(2)	0.0259(2)	0.0289(2)
					0.0	0.0	0.0090(12)
Ba	2c	0.0	0.5	0.25	0.0221(3)	0.0221(3)	0.0264(3)
					0.0	0.0	0.0032(34)
C	8g	0.0098(7)	0.1647(6)	0.1127(7)	0.0452(29)	0.0315(26)	0.0433(29)
					0.0025(25)	-0.0008(23)	-0.0020(23)
N	8g	0.0130(8)	0.2522(7)	0.1645(8)	0.0723(36)	0.0290(28)	0.0657(31)
					-0.0030(25)	-0.0077(29)	-0.0009(27)
N´	8g	0.0142(7)	0.3545(6)	0.4770(6)	0.0625(31)	0.0421(23)	0.0367(34)
					0.0040(25)	0.0102(23)	0.0080(23)
$C´_1$	8g	0.0988(9)	0.2749(7)	0.4865(11)	0.0693(34)	0.0498(28)	0.0567(39)
					0.0001(35)	0.0112(35)	0.0129(28)
$C´_2$	8g	0.1073(12)	0.1976(11)	0.5909(11)	0.0825(43)	0.0638(40)	0.0628(41)
					0.0097(38)	0.0156(36)	0.0189(38)
$C´_3$	8g	0.0231(11)	0.2007(13)	0.6858(12)	0.0767(42)	0.0735(43)	0.0752(41)
					-0.0013(38)	0.0367(38)	0.0044(40)
$C´_4$	8g	0.0649(9)	0.7130(10)	0.6769(10)	0.0622(39)	0.0611(38)	0.0541(35)
					-0.0065(33)	-0.0177(33)	-0.0044(36)
$C´_5$	8g	0.0659(9)	0.6399(8)	0.5745(8)	0.0570(36)	0.0482(32)	0.0442(33)
					-0.0034(31)	-0.0016(27)	0.0138(29)

Tab. 6 Wichtige Abstände und Winkel in der Struktur von $BaHg(CN)_4 \cdot 4Py$ in pm bzw. Grad

Hg-CN-Umgebung			
Hg-C	219.8(8)	Ba-N	292.1(7)
C(1)-Hg-C(1)	114.3(3)	Ba-N′	290.6(7)
C(1)-Hg-C(2)	107.1(2)	N(1)-Ba-N(1)	143.9(2)
		N(1)-Ba-N(2)	95.5(2)
C-N	112.4(9)	N(1)-Ba-N′1	73.7(2)
N-C-Hg	176.2(7)	N′1-Ba-N′1	68.5(2)
C-N-Ba	167.8(7)	N′1-Ba-N′2	133.1(2)

Mit einem Winkel von 167.8° weicht die C-N-Ba-Geometrie von der Linearität ab.
Die beiden Tetraeder $Ba(NC)_4$ und $Ba(py)_4$, aus denen sich das Ba-Polyeder zusammensetzt, sind stärker verzerrt. So ist das Cyanidstickstofftetraeder mit einem Öffnungswinkel von 143.9° längs der [001]-Achse gestaucht, das von den Pyridinstickstoffatomen gebildete Tetraeder mit einem Öffnungswinkel von 68.5° ist dementsprechend gestreckt. Alle Barium-Stickstoff-Kontakte haben annähernd gleiche Werte.

In Abbildung 5 ist die Projektion der Elementarzelle auf die (010)-Ebene dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Pyridinringe weggelassen, nur der Pyridinstickstoff ist eingezeichnet.

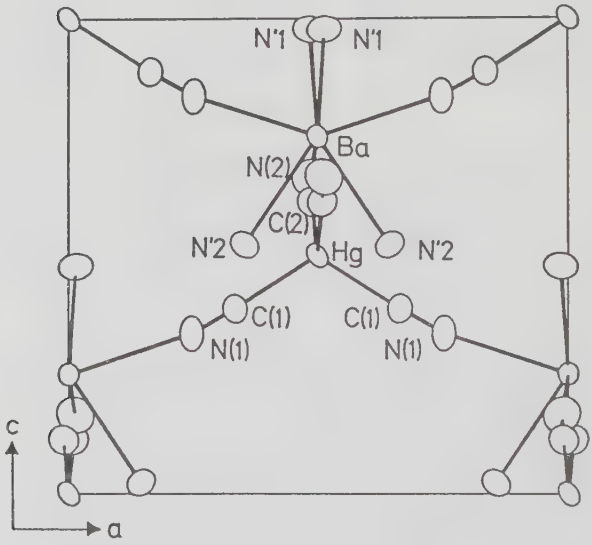


Abb.5 Projektion der Elementarzelle
N´ entspricht dem Pyridinstickstoff.

Abbildung 6 zeigt das $Ba(NC)_4py_4$-Bisdisphenoid. Die Ebenen sind relativ zueinander verkippt, der Tetraeder-Symme-

trie entsprechend entsteht ein propellerartiges Bild. Die Geometrie des Pyridinliganden ist bezüglich des freien Moleküls praktisch unverändert, nur die N´-Cl-Bindung ist etwas kürzer - 130.5 pm - und die andere N´- C5 etwas länger (Tab.7).

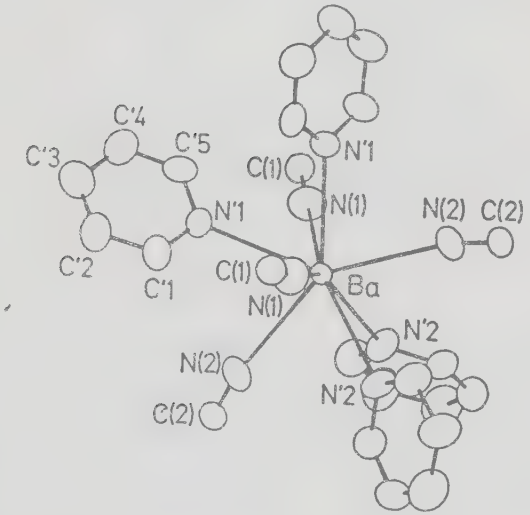


Abb.6 Das $Ba(NC)_4py_4$-Bisdisphenoid

Tab. 7 Abstände und Winkel des Pyridins in der Verbindung $BaHg(CN)_4 \cdot 4Py$ und im freien kristallinen Zustand in pm bzw. Grad

Pyridin, gebunden		kristallin [a]
N'-C'1	130.5(11)	134.0(5)
C'1-C'2	140.7(16)	139.0(5)
C'2-C'3	137.8(17)	140.0(5)
C'3-C'4	138.3(17)	140.0(5)
C'4-C'5	135.8(13)	139.0(5)
C'5-N'	136.8(11)	134.0(5)
C'1-N'-C'5	116.7(7)	116.7
N'-C'1-C'2	121.9(9)	124.0
C'1-C'2-C'3	120.7(11)	118.6
C'2-C'3-C'4	117.1(12)	118.1
C'3-C'4-C'5	118.8(10)	118.6
C'4-C'5-N'	124.6(8)	124.0

[a]) Tables of Interatomic Distances, London 1958

4.3.1.4 Diskussion

Da ausschließlich die Cyanidgruppierung als Brückenfunktion zwischen den Koordinationspolyedern von Barium und Quecksilber wirkt, sollte ein postuliertes pyridinfreies Gerüst einer hypothetischen Verbindung $BaHg(CN)_4$ aus allseitig eckenverknüpften Tetraedern aufgebaut sein. Diese angenommene Struktur wäre cristobalitartig oder einer aufgefüllten Zinkblendestruktur zuzuordnen.

Die Bindungsparameter der Hg-C-N-Ba-Geometrie sprechen insgesamt für eine CN-Mσ-Koordination und eine Andeutung eines Überganges der sp-Hybridisierung des Stickstoffes in den sp^2-Zustand. Der Ba-N-Abstand ist dabei etwas kürzer als es für eine rein ionische Wechselwirkung zu erwarten wäre.[78]

In der Strukturbeschreibung wird eine Hg-C-und eine Ba-N-Bindung festgelegt. Dies läßt sich nicht nur aus den Bindungsdaten Hg-C schließen, sondern auch aus den ähnlichen Ba-N-Abständen, die vom Cyanid und vom Pyridin gebildet werden.

Der Platzbedarf der Pyridinliganden scheint die Ursache der Verzerrung der Polyeder und damit des gesamten Gitters zu sein. Die Ringe nehmen in dem Bisdisphenoid eine Stellung ein , die einen großen Abstand voneinander gewährleistet. Die Ringebenen sind dabei mehr als 400 pm

entfernt. Eine Wechselwirkung untereinander ist damit auszuschließen. Die Ringe selbst sind eben. Die Verkippung der Ringebenen ist auch der hohen Elektronendichte der Cyanidgruppe zuzuschreiben. Durch die Verdrehung zueinander können die Ringe etwas näher zusammenrücken und den Cyaniden ausweichen.
Dieselbe Abstoßung verursacht die Stauchung der $Ba(NC)_4^-$ Gruppe und des $Hg(CN)_4$-Tetraeders. Der Hg-C-Abstand von 219.8 pm ist nur wenig länger als die kovalente Bindung unter der Voraussetzung eines sp^3-hybridisierten Quecksilbers.

4.3.2 Die $SrHg(CN)_4 4py$-Verbindung

Aufgrund der guten Übereinstimmung der Guinier-Aufnahmen der Barium- und Strontium-Verbindung wurde auf eine Isotypie beider geschlossen.
Nach der Berechnung der Gitterkonstanten aus den Pulverdaten erfolgte eine theoretische Reflexberechnung eines Pulverdiagrammes. Dabei wurden die Atomparameter der Barium-Struktur zugrundegelegt. Der Vergleich der theoretischen mit den gemessenen Werten der Reflexe bestätigte die Isotypie (Tab.8 auf S.54).
Im Einklang dazu steht die Auswertung der Einkristall-

aufnahmen, aus denen die Lauegruppe I4/m - und damit auch $I\bar{4}$ - hervorgeht.

Die aus 21 Reflexen berechneten Gitterkonstanten der Strontium-Verbindung sind etwas kleiner als die der Barium-Spezies. Die Abweichung beträgt für a 1%, für c 2%:

$SrHg(CN)_4 4py$	$BaHg(CN)_4 4py$
a = 1108.1(9) pm	a = 1119.4(7) pm
c = 1035.3(14) pm	c = 1057.9(9) pm

Diese geringfügige Verkleinerung der Elementarzelle könnte auf den kleineren Ionenradius des Strontiums zurückzuführen sein.

4.3.3 Pulvermessungen der Magnesium- und der Calcium-Verbindungen

Wie oben erwähnt, konnten von den beiden anderen Erdalkalikationen - Magnesium und Calcium - keine Einkristallaufnahmen angefertigt werden. So sind in Tabelle 9 (auf Seite 55) nur die entsprechenden Reflexe der jeweiligen Guinieraufnahme aufgeführt.

Tab.8 Vergleich der gemessenen und berechneten Reflexe d_o und d_c und der Intensität I_c von $SrHg(CN)_4 4py$ mit d_c und I_c von $BaHg(CN)_4 4py$

				$SrHg(CN)_4 \cdot 4py$		$BaHg(CN)_4 \cdot 4py$	
h	k	l	d_o	d_c	I_c	d_c	I_c
1	1	0	7.83	7.88	81	7.91	6
1	0	1	7.56	7.65	1000	7.68	1000
2	0	0	5.54	5.55	811	5.59	818
0	0	2	5.18	5.19	123	5.28	56
1	2	1	4.47	4.47	817	4.52	722
1	1	2	4.32	4.35	512	4.39	531
2	2	0	3.91	3.95	24	3.96	46
2	0	2	3.78	3.79	334	3.84	218
1	3	0	3.50	3.51	77	3.54	32
3	0	1	3.48	3.38	184	3.52	196
1	3	0	3.29	3.30	182	3.36	184
2	3	1	2.95	2.95	31	2.97	43
3	1	2	2.90	2.91	247	2.94	262
2	1	3	2.83	2.83	324	2.88	292
4	0	0	2.77	2.77	203	2.79	197

Die d-Werte der Verbindungen sind in Å angegeben, die Intensitäten wurden auf 1000 normiert.

Tab.9 Guinieraufnahmen von $MgHg(CN)_4 2py$ und $CaHg(CN)_4 2py$: d-Werte und Intensität (geschätzt)

$MgHg(CN)_4$ 2py		$CaHg(CN)_4 2py$	
d (pm)	I	d (pm)	I
777.9	vs	788.7	s
721.1	w	749.5	w
519.4	s	651.3	s
491.9	s	641.0	w
486.3	w	526.5	m
423.1	m	471.9	w
385.6	w	411.7	w
379.9	m	384.6	m
373.7	w	365.2	w
370.7	vw	355.6	w

vs= sehr stark, s= stark, m= mittel, w= schwach

vw= sehr schwach

5. Arbeiten zur Chemie der Quecksilber(I)-Hexamethylentetramin-Verbindung $(Hg_2)_2(C_6H_{12}N_4)(NO_3)_4 \cdot H_2O$

5.1 Die Wahl des Liganden und der Präparationsmethode

Bei der Suche nach einem geeigneten mehrzähnigen Liganden bot sich das Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$ - Urotropin - als Komplexbildner an. Dieser Ligand kann vierzähnig wirken; ein entsprechender Quecksilber(II)-Komplex - $(Hg(SCN)_2)_4(C_6H_{12}N_4)$ - ist IR-spektrometrisch beschrieben worden.[79]

Ebenfalls nur IR-spektrometrisch beschrieben wurde eine Verbindung $Hg_2hmta(NO_3)_2$, deren postulierte Form eine Kettenstruktur darstellen soll.[80]

Erste Versuche, die gewünschte Verbindung direkt aus Lösungsmittelgemischen - Wasser und Methanol/Wasser - zu gewinnen, führten zu keinem verwertbaren Ergebnis. Um die offensichtlich zu große Basizität der Urotropinlösung zu mindern, folgten Versuche mit einer Reihe von Lösungen unterschiedlicher pH-Werte. Die Ansätze mit pH-Werten von 3 - 5 zeigten nach einigen Tagen Kristallbildung. Werte über 5 führten zur Disproportionierung, bei Werten kleiner als 3 scheint der protonierte Ligand das Wasser des Diaquodiquecksilber(I)-Komplexes nicht mehr substituieren zu können.

Um unerwünschte Verdünnungseffekte zu vermeiden, wie die Bildung von basischen Diquecksilber(I)-nitraten, müssen beide Lösungen sich bezüglich ihrer Konzentration und des pH-Wertes entsprechen. Dabei sind verdünntere Lösungen den konzentrierteren vorzuziehen, um langsamere - und damit bessere - Kristallbildung zu fördern. Variationen der Konzentrationsverhältnisse und Temperaturbedingungen zeigten dagegen keinen Einfluß.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ein Ligand relativ starker Basizität verarbeitet werden kann, wenn es gelingt, die effektive Basizität durch leichtes Ansäuern der Lösung zu mindern.

Die zur röntgenographischen Untersuchung benützten Einkristalle wurden aus einer wässrigen 0.8 m Urotropin- und einer 0.25 m Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösung im Verhältnis 1:1 dargestellt. Beide Lösungen wurden vor dem Vereinigen mit HNO_3 auf einen pH-Wert 3 eingestellt.

5.2 Spektrometrische Untersuchungen

5.2.1 Allgemeines

Die in dem Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} aufgenommenen Infrarotspektren sollten wie die Ramanspektren Aussagen über eine Koordination des Quecksilbers an den Liganden zulassen. Aufgrund der stark aufgetretenen Fluoreszenz in den Ramanspektren, konnte nur in dem für die Hg-Hg-Bindung interessierenden Bereich von 300 bis 20 cm^{-1} gemessen werden.

Das Hexamethylentetramin zeigt neben den Gruppenfrequenzen der CH_2-Einheit auch die C_3N-Gruppe, die der Donorstelle entspricht. Die C_3N-Valenzschwingung absorbiert bei 1065 cm^{-1}; im Falle der quaternären Stickstoff-Gruppe C_3N^+-X sollte sie in den Bereich 1000 bis 950 cm^{-1} verschoben werden. [80,81]

Daneben sind in den Produktspektren die Banden des Nitrat-Anions NO_3^- zu erwarten. Diese treten in den Bereichen 1350 bis 1380 cm^{-1} und 815 bis 840 cm^{-1} auf.[80]

5.2.2 Vergleich der Spektren

Die Tabelle 10 stellt das Hexamethylentetramin-Spektrum dem des Produktes gegenüber in dem Bereich von 4000 bis 800 cm^{-1}.

Tab.10 Vergleich der IR-Spektren des Hexamethylentetramins (Hmta) mit dem des Quecksilber-Adduktes $(Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O$

Hmta [a]		$(Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O$		Zuordnungsvorschlag
		3555	w	$\nu_{as}(H_2O)$
		3450	w	$\nu_{s}(H_2O)$
2960	s	3050	m	$\nu_{as}(CH_2)$
		2870	m	$\nu_{s}(CH_2)$
		1640	m	$\delta(H_2O)$
1485	w	1480	w	
1455	m	1455	m,b	
1360	s	1375	vs	
		1355	vs	$\nu_3(NO_3)$ [b]
		1340	s	
		1285	w	
1245	s	1250	s	
		1240	s	$\nu(C_3N)$
		1045	sh	$\nu_1(NO_3)$
1050	sh	1025	s	
1010	s,b	1000	s	$\nu(C_3N)$
		975	w	$\nu(C_3N^+)$
		850	m	$\nu_2(NO_3)$
810	m	805	m	

Alle Werte in cm^{-1}.

Für die geschätzten Bandenintensitäten wurden die Abkürzungen verwendet: vs=sehr stark, s=stark, m=mittel, w=schwach, b=breit, sh=Schulter.

[a]) Eigenmessung, identifiziert durch Vergleich mit [79,82]

[b]) durch Sauerstoffkoordination aufgespalten

5.2.3 Diskussion der Spektren

Das IR-Spektrum von Hmta[79,82] ist im wesentlichen im Produktspektrum vertreten, wobei zusätzliche neue Banden erscheinen. Hierbei ergeben sich Intensitätsänderungen und Verschiebungen zu niedrigeren Frequenzen.

Im einzelnen seien folgende Beobachtungen vermerkt:

- das Auftreten von Banden, die den Schwingungen des Wassers zugerechnet werden können, wie $\nu_{as}(H_2O)$=3555 cm^{-1}, $\nu_s(H_2O)$=3450 cm^{-1} und $\delta(H_2O)$=1640 cm^{-1},
- die zu höheren Frequenzen verschobenen Lagen der C-H-Valenzschwingungen ν_{as}(hmta)=2960 zu 3050 cm^{-1} und ν_s(hmta)=2860 zu 2870 cm^{-1},
- die Aufspaltung der C_3N-Valenzschwingungsbanden - hmta: 1245 und 1010 cm^{-1} [82] zu 1240, 1255 cm^{-1} und 1025, 1000 cm^{-1},
- Aufspaltung der Valenzschwingung $\nu_3(NO_3)$,
- das Auftreten der 975 cm^{-1}-Frequenz, die als C_3N^+-X-Schwingung interpretiert werden könnte.

Die Aufspaltung der C-N-Banden - und eventuell auch anderer Schwingungsfrequenzen, die aufgrund der Vielzahl nicht im einzelnen zugeordnet werden konnten - spricht für ein zweizähniges Koordinationsverhalten des Hmta's. Entsprechendes konnte auch in anderen Komplexen, in denen das Hmta zweizähnig wirkt, beobachtet werden.[83] Diese Aufspaltungen sollten auf eine Änderung der Sym-

metrie - Hmta mit vier äquivalenten Stickstoffatomen zu einer Form mit je zwei äquivalenten Stickstoffatomen - zurückzuführen sei. Damit läßt sich auf ein zweizähniges Koordinationsverhalten schließen.
Das gesamte Infrarotspektrum spricht für die Existenz eines Quecksilber-Hexamethylentetramin-Adduktes mit einer Hg-N-Wechselwirkung.

5.2.4 Das Raman-Spektrum

Aufgrund der starken Fluoreszenz konnte das Raman-Spektrum der Verbindung nur in dem Bereich 3oo - 20cm^{-1} ausgewertet werden. Hier tritt eine Ra-Bande bei 174 cm^{-1} auf, die der Hg-Hg-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Über die Hg-N-Valenzschwingung, die im Bereich von 450 - 550cm^{-1} erwartet werden sollte, konnte keine Aussage getroffen werden.

5.3. Röntgenographische Untersuchungen

5.3.1 Kristalldaten

Geeignet erscheinende Einkristalle wurden auf Quarzfäden geklebt und an der Weißenberg- und der Buerger-Präzessions-Kamera vermessen, um die Raumgruppe und Zellmetrik festzulegen.
Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall zu einer Kugel der Größe Ø = 0.1 mm geschliffen und auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer im ω-Scanmodus bei Raumtemperatur vermessen. Während der Messung wurden 3 Standardreflexe periodisch beobachtet; sie waren zeitlich konstant.
Die Kristalldaten sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

5.3.2 Modellfindung und Strukturverfeinerung

Die Strukturdaten wurden mit dem Programmsystem SHELX-76 (Vergleich Lit. 77) ausgewertet.
Zur Erlangung eines unabhängigen Datensatzes wurden die gemessenen Intensitäten anhand der üblichen LPG-Korrekturen zu Strukturfaktoren umgeformt und die symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt, nach Korrektur der Daten im Sinne der Kugelabsorption.
Der sich ergebende interne Konsistenzfaktor betrug 4.3%.

Tab.11 Kristalldaten der Verbindung $(Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O$

Formelmasse	1208.57
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr.14 derInt.Tab.)
Gitterkonstanten [a])	a = 1340.5(5) pm
	b = 1026.6(3) pm
	c = 1540.8(8) pm
	$\beta = 115.3(7)^o$
Volumen der Elementarzelle	$V = 1916.7 \cdot 10^6$ pm^3
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Dichten [b])	$d_{pyk} = 3.91$ gcm^{-3}
	$d_{rö} = 4.12$ gcm^{-3}
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 166.1$ cm^{-1}
Meßbereich	$3^o \leq \Theta \leq 19^o$
Meßgeschwindigkeit	0.15 ^{o}/s
Scanbreite in Grad	1.10 + 0.2·tanδ
Kristallhabitus/-größe	Kugel / 0.1 mm Ø
Anzahl der gemessenen Reflexe [c])	8993 (7392)
davon unabhängig	3300
Zahl der verfeinerten Reflexe N	3299
Anzahl der Parameter P	230
N/P	14.3
R-Wert [d])	6.41%

[a]) Gitterkonstanten aus Diffraktometermeßwerten

[b]) d_{pyk}: pyknometrisch unter CCl_4

[c]) aufgrund eines technischen Fehlers wurden von 8993 Reflexen 3202 doppelt gemessen. 8993-(3202/2)=7392

[d]) $R = \Sigma(|F_o-F_c|)/\Sigma|F_o|$

Der Vergleich der Reflexe ergab einen relativ großen Fehler des 120-Reflexes, der unterdrückt wurde. Zuerst erfolgte die Bestimmung der 4 Lagen der Quecksilberatome aus dem Pattersonraum. Nach Verfeinerung der so festgelegten Ortsparameter konnten sukzessive anhand der Fouriersynthese die Atome des Urotropingerüstes festgelegt werden, anschließend die der Nitrate und der Sauerstoff des Wassermoleküls. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nicht ermittelt. Für die Temperaturparameter des Quecksilbers und der Atome im Nitrat und Wasser wurden anisotrope Temperaturfaktoren der Art $T = \exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$ eingeführt. Die Atome des Urotropins wurden isotrop belassen.

5.3.3 Beschreibung der Struktur

Die Ortskoordinaten und Koeffizienten sind in Tabelle 12, die wichtigen Längen und Winkel in Tabelle 13 dargestellt.

Die Struktur wird durch den Aufbau der unsymmetrischen Einheit $O_2NO\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}N(C_6H_{12}N_2)N\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}ONO_2$ bestimmt (Abb.7).

Tab.12 Ortskoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturparameter in $Å^2$

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
HG1	.1491(1)	.0367(1)	.3879(1)	.0228(4)	.0217(4)	.0228(5)	-.0032(3)	.0098(4)	.0019(3)
HG2	.4060(1)	-.4860(1)	.3741(1)	.0290(5)	.0584(7)	.0532(7)	.0171(6)	.0258(5)	.0095(5)
HG3	.0910(1)	.1948(1)	..4821(1)	.0455(6)	.0275(5)	.0333(6)	-.0078(4)	.0241(5)	-.0016(4)
HG4	-.5746(1)	.4946(1)	.6571(1)	.0226(4)	.0397(5)	.0318(6)	.0033(4)	.0148(4)	.0036(4)
N1	.1935(13)	-.0874(16)	.2904(12)	.0174(36)					
N2	.2810(13)	-.2073(16)	.7823(12)	.0179(36)					
N3	-.1230(13)	.2909(17)	.3562(12)	.0188(36)					
N4	.2995(13)	-.0985(16)	.1939(12)	.0180(36)					
C12	.2481(16)	-.2103(20)	.3434(15)	.0185(43)					
C13	.0948(15)	-.1294(19)	.2045(14)	.0126(40)					
C14	.2680(15)	-.0179(18)	.2589(14)	.0127(39)					
C23	.1816(17)	-.3325(21)	.1935(16)	.0216(45)					
C24	.3519(18)	-.2225(23)	.2448(17)	.0277(49)					
C34	.1933(15)	-.1363(19)	.1112(14)	.0144(41)					
N11	.3770(16)	-.0197(23)	.5554(15	.0216(88)	.0547(112)	.0220(97)	-.0142(91)	-.0126(77)	.0113(89)
O11	.3624(15)	.0576(20)	.4828(13)	.0381(89)	.0562(102)	.0375(95)	.0133(86)	.0150(76)	.0044(82)
O12	.5315(17)	-.0044(24)	.3659(15)	.0495(100)	.0840(121)	.0405(101)	-.0172(96)	.0140(84)	.0052(97)
O13	.3064(17)	.5979(18)	.0489(15)	.0578(102)	.0277(88)	.0597(106)	.0061(82)	.0130(87)	.0244(84)
N22	.2158(18)	-.5571(23)	.4085(17)	.0406(106)	.0415(107)	.0424(112)	.0269(95)	.0096(92)	-.0071(92)

Tab.12 Fortsetzung

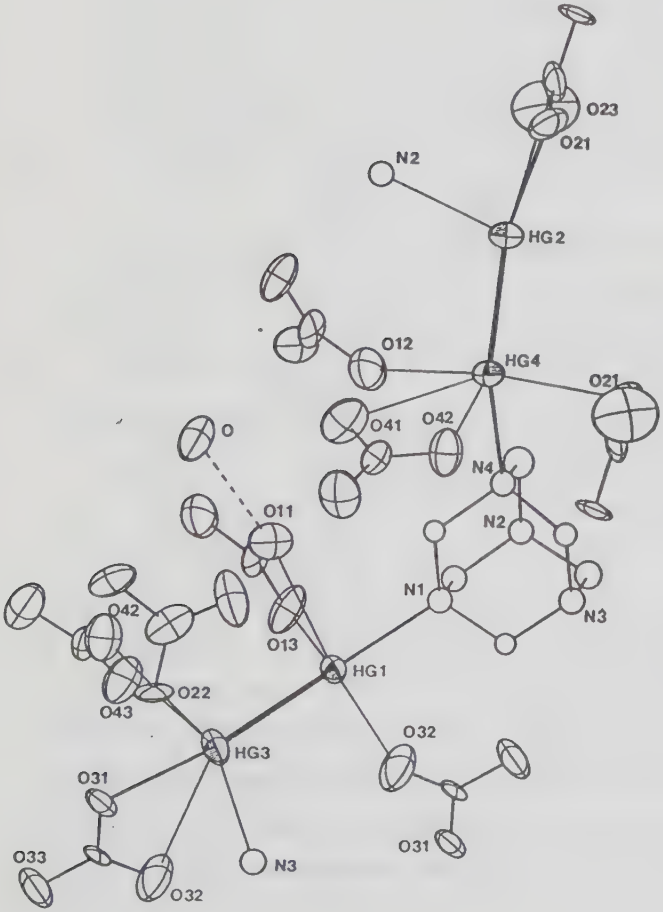
ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
021	.2936(13)	-.4716(19)	.4511(14)	.0201(79)	.0516(100)	.0571(103)	.0085(87)	.0055(75)	.0021(76)
022	.1408(12)	-.5670(17)	.4385(12)	.0208(72)	.0500(92)	.0367(88)	.0040(76)	.0218(66)	-.0091(69)
023	.2219(23)	-.6272(30)	.3499(19)	.0996(133)	.1192(142)	.0712(123)	-.0561(119)	.0407(108)	-.0079(124)
0	.4960(17)	.2410(20)	.9846(14)	.0519(96)	.0509(101)	.0408(98)	.0066(83)	.0119(81)	.0199(86)
N33	.0140(14)	.2777(18)	.6212(13)	.0257(83)	.0312(90)	.0256(92)	-.0072(78)	.0239(72)	-.0059(74)
031	.0657(14)	.3326(17)	.5826(13)	.0394(83)	.0339(85)	.0527(96)	-.0181(76)	.0357(75)	-.0060(71)
032	-.0292(18)	.1710(22)	.5925(15)	.0713(109)	.0640(114)	.0527(106)	-.0192(93)	.0293(89)	-.0420(97)
033	.0034(16)	.3314(18)	.6874(14)	.0669(102)	.0403(93)	.0545(103)	-.0167(84)	.0461(85)	-.0045(84)
N44	.3240(15)	.2700(19)	.1800(14)	.0255(87)	.0261(91)	.0200(92)	.0048(78)	.0023(73)	-.0010(77)
041	.4086(16)	.2336(20)	.2551(15)	.0438(96)	.0469(100)	.0605(107)	.0099(90)	.0050(87)	.0060(85)
042	.2957(16)	.2016(19)	.1062(13)	.0567(100)	.0496(99)	.0283(90)	-.0031(83)	.0081(78)	-.0012(87)
043	.2744(17)	.3686(20)	.1770(15)	.0586(104)	.0435(101)	.0514(104)	.0027(87)	.0148(87)	.0179(90)

Tab. 13 Wichtige Abstände in pm und Winkel Hg-Hg-X in Grad (mit X=O,N)

Hg1-Hg3	251.3(1)			Hg2-Hg4	250.5(1)		
Hg1-N1	223.8(14)	Hg3-Hg1-N1	173.3(4)	Hg4-N4	226.6(16)	Hg2-Hg4-N4	153.5(4)
Hg1-011	260.4(14)		99.2(5)	Hg4-042	255.4(18)		117.5(4)
Hg1-032	276.4(19)		95.7(6)	Hg4-041	285.2(20)		110.8(3)
Hg1-013	283.2(19)		96.6(4)	Hg4-012	291.2(20)		99.1(3)
				Hg4-021	291.8(25)		89.2(3)
Hg3-031	222.8(17)	Hg1-Hg3-031	171.3(3)	Hg2-021	228.7(12)	Hg4-Hg2-021	161.9(4)
Hg3-022	269.1(17)		105.6(2)	Hg2-N2	259.3(15)		110.3(3)
Hg3-042	279.9(16)		100.6(3)	Hg2-023	274.5(23)		141.9(6)
Hg3-032	281.0(17)		107.4(3)				
Hg3-N3	286.6(16)		133.9(5)	Hg2-0	307.6(20)		
011-0	272.2(24)	N11-011-0	126.2(4)				

Zwei Quecksilberhanteln sind kovalent an zwei N-Atome eines Urotropins, das als zweizähniger Ligand wirkt, gebunden. Die anderen Enden der Quecksilberhanteln weisen kovalente Sauersstoffbindungen auf. Somit besitzt eine Quecksilberhantel eine kovalente Bindung zu einem Stickstoff und zu einem Sauerstoff. Die Bindungsverhältnisse der Hanteln sind unterschiedlich.
Die Abstände der Quecksilberatome der Hanteln mit 251 pm von Hg1-Hg3 und 250 pm von Hg2-Hg4 entsprechen den üblichen Werten. [51]
Die O-Hg-Hg-N-Gruppen sind leicht gewinkelt. Dabei zeigt die eine Hantel bei größeren Winkeln kürzere Sauerstoff- bzw. Stickstoffbindungen. So korrelieren bei den O-Hg-Hg-Winkeln 171° mit 223 pm (Hg3-O31) gegenüber 161° mit 229 pm (Hg2-O21). Entsprechendes gilt für die N-Hg-Hg-Winkel: 173° mit 224 pm (Hg1-N1) und 153° mit 227 pm (Hg4-N4). Dies geht mit der Abhängigkeit der Bindungslänge vom Bindungswinkel konform. [68]
Darüberhinaus werden die Koordinationssphären der einzelnen Quecksilberatome durch koordinative Kontakte vervollständigt. Ein zweites Sauerstoffatom der Nitratgruppen, die die kovalent gebundenen Sauerstoffatome zu den endständigen Quecksilberatomen stellen, koordiniert mit einem Hg-O-Abstand von 281 pm mit dem Winkel 107° (Hg3-O32) bzw. 274 pm mit 142° (Hg2-O23).

Abb. 7 Kovalente und koordinative Bindungen zu der Einheit $O_2NO\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}N(C_6H_{12}N_2)N\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}ONO_2$
verstärkt gezeichnet die kovalenten
gestrichelt die Wasserstoffbrückenbindung



Die endständigen Quecksilberatome erfahren zusätzlich einen Stickstoffkontakt mit 287 (259) pm von Urotropingruppen benachbarter Einheiten. Daneben treten weitere Sauerstoffkoordinationen verschiedener Nitrate auf, die kürzesten mit 269 (274) pm. Dabei zeigt das Quecksilber Hg2 mit dem relativ kurzen Hg-N-Kontakt (259 pm) nur einen Sauerstoffkontakt im Bereich unter der Van-der-Waals-Grenze, das andere (Hg3) dagegen drei.

Die Quecksilberatome, die an den Urotropinliganden kovalent gebunden sind, werden von Sauerstoffen verschiedener Nitrate koordiniert mit Abständen von 260 - 283 (255 - 292) pm. Die Winkel sind erwartungsgemäß im Bereich von 96 - 99° (88 - 117°). Dabei zeigt ein Quecksilber drei koordinative Kontakte von zwei Nitraten, das andere vier von drei Nitratgruppen, wobei an ein Nitrat ein Wassermolekül über eine Wasserstoffbrückenbindung mit O11-O 273 pm - mit dem Winkel N11-O11-O von 126° - gebunden ist.

Der nächste Nachbar zu dem Sauerstoffatom des Wassers ist das Quecksilberatom Hg2 mit 307.4 pm; alle weiteren Abstände zu benachbarten Sauerstoffatomen liegen im Bereich 322 - 341 pm, und sind damit größer als der doppelte Van-der-Waals-Radius des Sauerstoffs (152 pm). Die nächste Umgebung ist in Abb. 8 dargestellt.

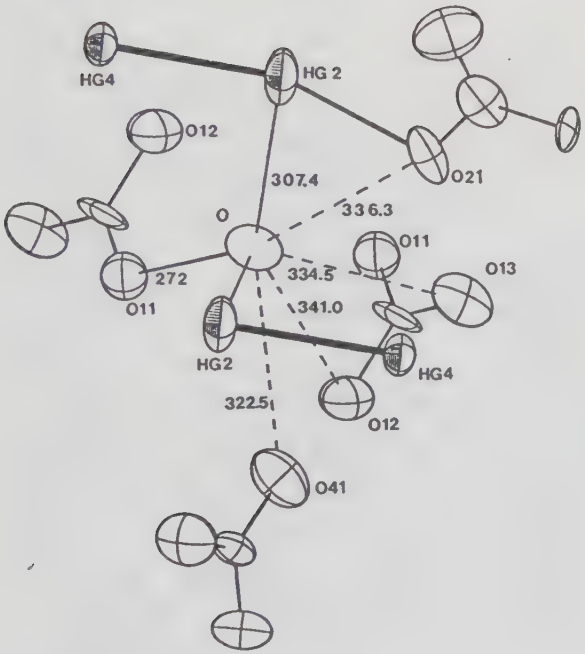


Abb.8 Die Umgebung des Sauerstoffatoms im Wassermolekül - Abstände in pm bis 345 pm.

Die Moleküleinheiten sind derart angeordnet, daß die endständigen, kovalent gebundenen Nitrate den Urotropinen benachbarter Einheiten gegenübergestellt sind. So werden die koordinativen Quecksilber-Stickstoff-Kontakte ermöglicht (Abb.9).

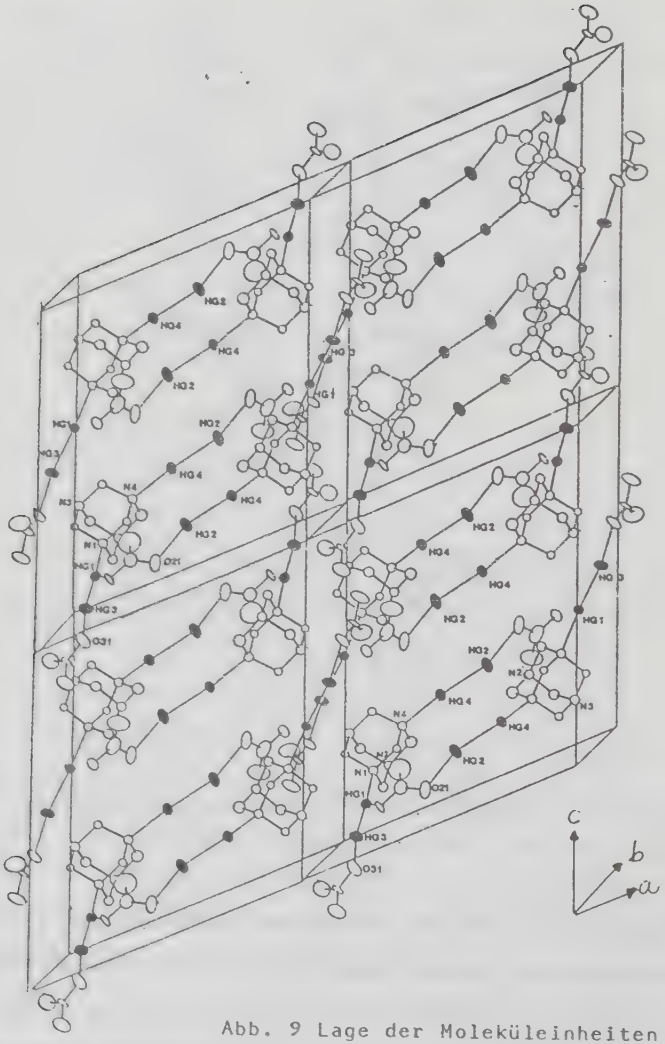


Abb. 9 Lage der Moleküleinheiten $(O_2NO\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}N(C_3H_6N))_2$

5.3.4 Diskussion der Struktur-

In der Diquecksilber(1)-Verbindung $(Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O$ werden nur zwei kovalente Stickstoffbindungen eines Hexamethylentetramins - Urotropin - zu zwei Quecksilberhanteln ausgebildet. Die beiden anderen Stickstoffatome dienen nur für koordinative Bindungen zu Quecksilberatomen benachbarter Gruppen. Die einzelnen Molekülgruppen werden darüber hinaus durch Sauerstoffkontakte der Nitrate gegeneinander fixiert.

Diskutiert man Hg-N-und Hg-O-Abstände bis ca. 265 pm als deutliche koordinative Kontakte (Vgl. z.B. Lit. 4,56,57,66,58), die zum Aufbau von Verknüpfungen ausreichen, ließe sich der Hg2-N2-Abstand (259 pm) als ausgeprägt genug definieren, um zu einer Ausweitung der Einheit zu führen. Der vierte Urotropin-Stickstoff zeigt als Hg3-N3-Abstand von 287 pm einen sehr schwachen Kontakt. So ergäbe sich eine Kettenbildung der Gruppen im Sinne von $((Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O)_\infty$.

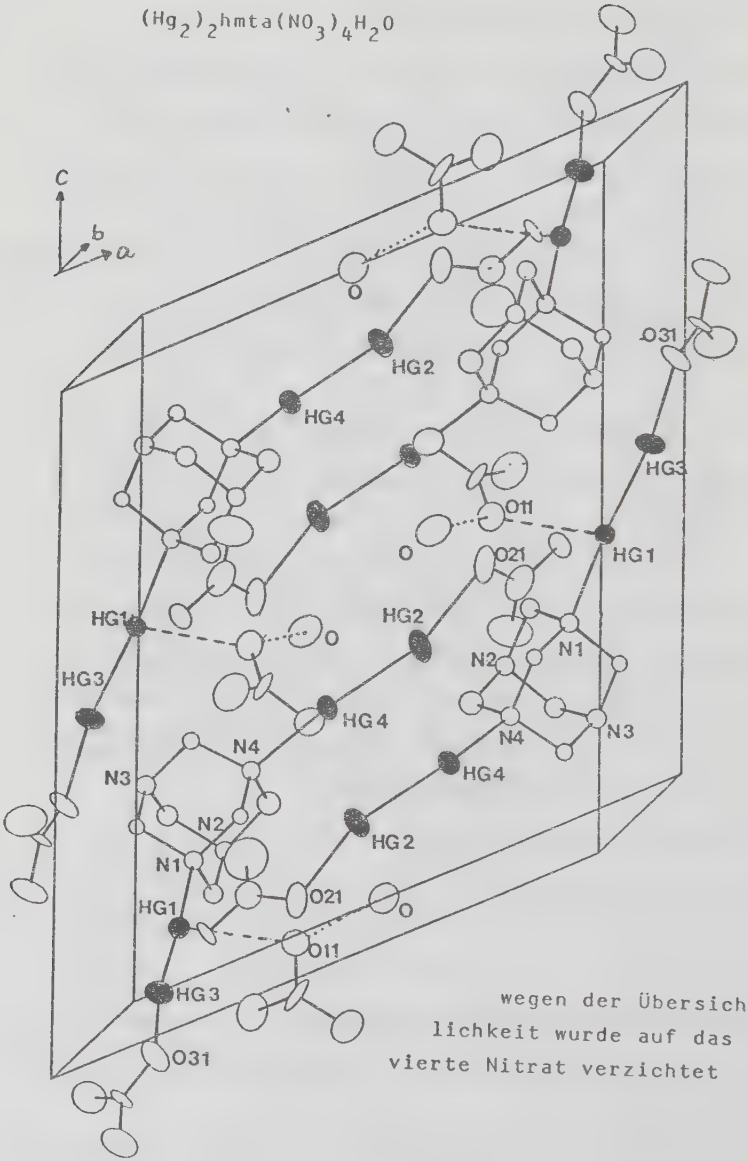
Die Hg-O-Bindungslängen bis 270 pm ergeben eine koordinative Bindung der Nitrate an jeweils ein Quecksilber; zu weiteren Quecksilberatomen existieren dagegen geringere Kontakte.(Vgl. Tab.13,Seite 67).

Ausgehend von diesen Überlegungen sollte die vorliegende Verbindung in die Reihe der Gruppenstrukturen einzuordnen sein.

Die Abbildung 10 zeigt die Elementarzelle der Verbindung.

Abb.10 Elementarzelle der Verbindung

$(Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O$



wegen der Übersichtlichkeit wurde auf das vierte Nitrat verzichtet

Die Koordinationssphären der Quecksilberhanteln sind unterschiedlich. Unter Einbeziehung von Kontakten bis zu 300 pm kann man Koordinationspolyeder für die Quecksilberatome definieren. So wäre das Hg1 verzerrt trigonal bipyramidal, das entsprechende Hg4 oktaedrisch koordiniert. Die Umgebung des endständigen Hg3 - mit einem kovalent gebundenen Nitrat - ist dann als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben. Die Ausnahme bildet in dieser Betrachtungsweise das Hg2 - das endständige Atom der anderen Hantel -, das nur eine tetraedrische Umgebung, allerdings sehr stark verzerrt, aufweist. Dies könnte in einem Übergang zu einem trigonalen Zustand eines sp^2-hybridisierten Quecksilberatoms begründet sein, was sich in dem etwas stärkeren Kontakt Hg-N mit 259 pm andeuten könnte.[68] Eventuell läßt sich auch eine zusätzliche Wechselwirkung des an die Nitratgruppe gebundenen Wassersauerstoffatoms diskutieren, der Abstand Hg2-O mit 307,6 pm ist allerdings sehr groß.

Das Wassermolekül ist über eine Wasserstoffbrückenbindung an einen Nitrat-Sauerstoff gebunden. Da die Abstände der nächsten Umgebung wesentlich größer sind, scheint keine weitere Bindung zu einem Quecksilber-, Sauerstoff- oder Stickstoffatom zu existieren.

Eine Erklärung für das unterschiedliche Bindungsverhalten der Quecksilberatome einer Hantel, d.h. die Ausbildung

einer O-Hg-Hg-N-Gruppe, dürfte in der sterischen Hinderung der großvolumigen Urotropingruppe zu suchen sein. Damit wird trotz des Angebotes einer zweiten möglichen kovalenten Hg-N-Bindung eine Hg-O-Kovalenz ausgebildet. Somit stellt die hier beschriebene Struktur eine Parallele zu der Verbindung $Hg_2phen(NO_3)_2$[57], 1.10-phenanthrolin-diquecksilber(1)-dinitrat, dar, in der ebenfalls die Quecksilber-Hantel jeweils eine kovalente Bindung zu einem Stickstoff und zu einem Sauerstoff besitzt.
Der aus dem großen Volumen des Urotropins resultierende Packungseffekt dürfte ein vierzähniges Koordinationsverhalten des Urotropins verhindern. Ein derartiger Aufbau führte zwar zu einer Raumstruktur, dies müßte aber eine Packung mit relativ großen Zwischenräumen erzeugen. Die so entstehenden Hohlräume könnten durch sehr große Anionen und den Einbau geeigneter Lösungsmittelmoleküle aufgefüllt werden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Angaben zur Präparation

6.1.1 Ausgangsverbindungen

$K_2Hg(CN)_4$ p.A. Qualität Fa. Merck, Darmstadt

$Hg(CN)_2$ p.A. Qualität Fa. Merck, Darmstadt

$BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ wasserhaltige p.A. Qualitäten der Fa. Merck, im Hochvakuum in einer Trockenpistole bei 70°C entwässert.

$Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ p.A.Qualität Fa. Merck, Darmstadt

$C_6H_{12}N_4$ p.A Qualität der Fa. Merck, Darmstadt

Methanol, Pyridin p.A. Qualitäten der Fa. Merck, für die Darstellung der Erdalkalicyanomercurate wurden die Lösungsmittel nach den gängigen Methoden getrocknet und unter N_2 aufbewahrt.

6.1.2 Lösungen und Präparation

Erdalkalicyanomercurate:

2mmol $K_2Hg(CN)_4$ und 2mmol Erdalkalichlorid werden in ca. 20 ml Methanol gelöst und 24h gerührt. Nach Abfiltrieren durch eine P4-Fritte wird die Lösung etwas eingeengt, dann 10ml Pyridin zugegeben. Eventuell muß die Lösung weiter durch Verdunsten von Methanol befreit werden. Bei Verwendung eines Dialyseschlauches VISKING

der Fa. Roth (Typ 20/32: Wandstärke 0.02 mm, Porengröße 1500 - 3000 pm) wird dieser an einem Ende verknotet, mit Pyridin gefüllt und verschlossen in die Reaktionslösung getaucht.

$(Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O$

$Hg_2(NO_3)_2$: Diquecksilber(I)-nitrat-dihydrat wird in Wasser unter Zugabe von metallischem Quecksilber und konz. Salpetersäure 24h gerührt und vor Verwendung abfiltriert. Hergestellt wurden 0.1 - 0.3 m Lösungen mit pH- Werten von 2 - 6.
Nach Einstellung einer 0.25 m wässrigen Quecksilbernitrat-Lösung und einer 0.8 m Urotropin-Lösung auf einen pH-Wert von 3 werden beide im Verhältnis 1:1 zugegeben. Die Reaktionslösung wird im Dunkeln verschlossen einige Tage aufbewahrt.

6.2 Analytik

Quecksilber: Rhodanometrisch nach VOLHARD[84] oder durch Atom-Absorptions-Spektroskopie (Fa. Perkin-Ellmer,"400").
Erdalkaliionen: entsprechend der jeweiligen Vorschrift titrimetrisch mit TitriplexIII der Fa. Merck.

C,H,N-Elementaranalysen: nach dem bekannten Verbrennungsverfahren (Fa. Heraeus,"C,H,N-Mikro nach Monar") mit einer Goldpulverfalle.

Analysenergebnisse der dargestellten Verbindungen

		gefunden%	berechnet%
$(Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O$	Hg	67.12	66.50
	C	6.30	5.96
	H	0.82	1.16
	N	9.39	9.87
$BaHg(CN)_4 4py$	Ba	18.16	18.12
	Hg	26.32	26.39
	C	38.23	38.03
	H	2.68	2.66
	N	14.76	14.78
$SrHg(CN)_4 4py$	Sr	12.84	12.36
	Hg	28.30	28.31
	C	40.85	40.68
	H	2.96	2.84
	N	15.75	15.81
$CaHg(CN)_4 2py$	Ca	8.22	7.97
	Hg	40.32	39.84
	C	30.61	33.47
	H	1.59	1.99
	N	13.86	16.73

		gefunden%	berechnet%
$MgHg(CN)_4 \cdot 2py$	Mg	5.15	4.94
	Hg	42.51	41.15
	C	33.99	34.57
	H	1.92	2.06
	N	16.83	17.28

6.3 Schwingungsspektrometrische Messungen

2 mg der Substanzen wurden mit 200 mg KBr als KBr-Presslinge an einem Spektrometer (Fa. Perkin-Ellmer, "621") im Bereich 4000 - 200 cm^{-1} vermessen.
Die Raman-Messungen erfolgten mit einem Raman-Spektrometer (Fa. Cary, "82") im Bereich 2200 - 2000 und 600 - 20 cm^{-1}. Zur Anregung diente ein Krypton-Ionen-Laser (Fa. Spectra-Physics, "165").

6.4 Röntgenographische Messungen

Für die Guinier-Aufnahmen wurden verwendet:
Guinier-deWolff Kamera (Fa. Nonius) mit Cu-Kα-Strahlung λ = 154.06 pm,
modifizierte Guinier-Kamera nach A. SIMON[85] mit Cu-Kα-Strahlung λ = 154.06 pm für die Röhrchen-Guinier-Aufnahme.

Für die Einkristall-Aufnahmen:

Weissenberg-Kamera (Fa. Nonius) mit Cu-Kα-Strahlung λ = 154.18 pm;

Präzessions-Kamera (Fa. Stoe) mit Mo-Kα-Strahlung λ = 71.07 pm;

Automatisches Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Fa. Philips mit Ag-Kα-Strahlung λ = 55.83 pm.

6.5 Berechnungen

Für die Berechnungen standen die folgenden Großrechenanlagen des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung:

Computer-System CYBER 173 der Fa. Control Data;

Computer-System CYBER 845 der Fa. Control Data;

für die Berechnungen folgende Programme:

SHELX-76 [77]	-	Strukturbestimmung
ORTEP [86]	-	Graphische Darstellung
SADIAN [87]	-	Atomabstände und Winkel
POWDER [88]	-	Pulveraufnahmen
LAZY PULVERIX [89]	-	Simulation von Pulveraufnahmen
LPGTAPE [90]	-	Korrektur von Diffraktometerdaten

Folgenden Mitarbeitern schulde ich besonderen Dank:

Herrn B. O´BRIEN für IR- und AAS-Messungen

Herrn L. BZIRSKY für die CHN-Analysen

Herrn Dr. G. LIEHR für die Diffraktometermessungen

Herrn H. LUDWIG für die Einkristallaufnahmen

Herrn W. MILIUS für Diffraktometermessungen

Frau M. RAIDEL für Ra-Messungen

Herrn F. SAUERMANN für TGA-Messungen und Glasarbeiten

7. Zusammenfassung

Ausschnitte aus der Strukturchemie des Quecksilbers in den Oxidationsstufen +1 und +2 waren das Thema der vorliegenden Arbeit. In beiden Fällen wurde versucht, durch Wahl geeigneter Reaktionspartner von der das Quecksilber dominierenden Gruppenstruktur zu räumlichen Verknüpfungen überzugehen.

Für das Quecksilber(I) erscheint das Hexamethylentetramin - Urotropin - als geeigneter Ligand. Er besitzt vier mögliche Stickstoffdonoren, die aufgrund der Geometrie des Moleküls den Aufbau einer räumlichen Struktur ermöglichen sollten.
Nach Klärung der Fragen der Präparation bezüglich der Stabilitätskriterien ließ sich eine Diquecksilber(I)-Verbindung der Zusammensetzung $(Hg_2)_2hmta(NO_3)_4H_2O$ isolieren. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte den Verdacht, der aus den IR-Spektren resultierte, auf Vorliegen einer Gruppenstruktur. In dem Gitter der Raumgruppe $P2_1/c$ sind Moleküleinheiten durch koordinative Kontakte zusammengefaßt. Grundelement stellt die Gruppe $O_2NO\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}N(C_6H_{12}N_2)N\text{-}Hg\text{-}Hg\text{-}ONO_2$ dar.

Das Urotropin wirkt als zweizähniger Ligand. Zwei Stickstoffatome bilden kovalente Bindungen zu den Quecksilberatomen aus, die anderen beiden nur koordinative zu Quecksilberatomen benachbarter Moleküle.
Jedes Quecksilberatom in der Gruppe hat eine unterschiedliche Umgebung. Zwei Hg-Atome zeigen kovalente Hg-N-Bindungen. Ihre Koordinationssphären werden durch koordinative Sauerstoffbindungen zu einem verzerrten Oktaeder und zu einer trigonalen Bipyramide ergänzt. Die beiden anderen Quecksilberatome besitzen je eine kovalente Hg-O-Bindung zu Nitrat-Sauerstoffatomen, die die Einheit endständig abschließen. Die Koordinationszahlen hier sind sechs und vier, einem verzerrten Oktaeder und einem verzerrten Tetraeder entsprechend; letztere Sphäre ließe sich unter Hinzunahme weiterer Kontakte mit Hg-O-Abständen größer als 300 pm aufweiten.
Das Wassermolekül ist über eine Wasserstoffbrückenbindung an einen Nitratsauerstoff fixiert.
Der Aufbau der O-Hg-Hg-N-Gruppe findet eine Parallele zu der Verbindung $(Hg_2)phen(NO_3)_2$. Der Grund dafür scheinen Packungseffekte des großvolumigen Liganden Urotropin zu sein, die ausreichen, um eine Ausnahme der Auswahlregel zu verursachen, bei Vorliegen möglicher Stickstoff- und Sauerstoffbindungen den Stickstoffdonor zu bevorzugen.

In der Reihe der Erdalkalicyanomercurate konnten die Verbindungen

$MgHg(CN)_4 \cdot 2py$

$CaHg(CN)_4 \cdot 2py$

$SrHg(CN)_4 \cdot 4py$

$BaHg(CN)_4 \cdot 4py$

dargestellt werden. Röntgenographisch charakterisiert wurden dabei die Strontium- und Bariumprodukte, die isotyp sind. Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $I\bar{4}$. Das Grundelement bildet das leicht verzerrte Tetracyanomercurat-Tetraeder. Die Cyanogruppen haben eine Brückenfunktion - im Sinne einer end-to-end-Verknüpfung - zu den Bariumatomen. Diese werden zusätzlich von vier Pyridinringen über Stickstoffkontakte koordiniert.

Das Koordinationspolyeder des Bariumatoms stellt ein Bisdisphenoid dar, das aus zwei ineinandergestellte Tetraedern - eines aus Cyaniden und eines aus Pyridin - gebildet wird.

Die Ebenen der Pyridinringe sind im Sinne der Tetraedersymmetrie propellerartig verdreht. Dies ist in dem Platzbedarf der Pyridinringe begründet, was auch die tetragonale Verzerrung der Struktur zu verursachen scheint.

Eine postulierte pyridinfreie Verbindung $BaHg(CN)_4$ besäße demnach eine aufgefüllte Zinkblendestruktur, die aus allseitig verknüpften Tetraedern aufgebaut wäre.

8. Literaturverzeichnis

1. K. BRODERSEN,
   Comments on Inorganic Chemistry I, 207 (1981).
2. D. BREITINGER , K. BRODERSEN, J. LIMMER
   Chem. Ber. 103, 2388 (1970).
3. K. BRODERSEN, G. LIEHR, N. HACKE,
   Z. anorg. allg. Chem. 414, 1 (1975).
4. K. BRODERSEN, G. LIEHR, N. HACKE,
   Z. anorg. allg. Chem. 409, 1 (1974).
5. D. GRDENIC,
   Quart. Rev. 19, 303 (1965).
6. G. THIELE, D. MESSER,
   Z. anorg. allg. Chem. 464, 253 (1980).
7. G. THIELE, P. HILFRICH,
   Z. Naturforsch. 30b, 19 (1975).
8. R.S. NYHOLM,
   Proc. Chem. Soc. 1961, 273.
9. D.A. KLEIER, W.R. WADT,
   J. Am. Chem. Soc. 102, 6909 (1980).
10. C.E. COFFEY, L. LEWIS, R.S. NYHOLM,
    J. Chem. Soc. 1964, 1741.
11. J.D. DUNITZ, L.E. ORGEL,
    Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 2, 1 (1960).
12. J.A. TOSSELL, D.J. VAUGHAN,
    Inorg. Chem. 20, 3333 (1981).
13. N. ELLIOT, J. HASTINGS,
    Acta Cryst. 14, 1018 (1961).

14. J.J. CHARITONOV,
Z. Neorg. Chimii 14, 770 (1969).

15. P.P. SINGH, S.B. SHARMA,
J. Coord. Chem. 6, 65 (1976).

16. R. PEARSON,
J.Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

17. V. NARAYANAMURTI,
Rev. Mod. Phys. 42, 201 (1970).

18. T. YONEZAWA, H. KATO, H. KONISHI,
Bull. Chem. Soc. Japan 40, 1071 (1967).

19. G. KLOPMAN,
J. Amer. Chem. Soc. 90, 223 (1968).

20. R. BONACCORSI, E. PETRONGOLO,
J. Chem. Phys. 48, 1500 (1968).

21. G. DØGGETT, A. McKENDRICK,
J. Chem. Soc. A 1970, 825.

22. E. CLEMENTI, D. KLINT,
J. Chem. Phys. 50, 4899 (1969).

23. K. RUEDENBERG,
Rev. Mod. Phys. 34, 326 (1962).

24. J.W. BATS,
Acta Cryst. B33, 466(1977).

25. W.C. HAMILTON,
Acta Cryst. B18, 502 (1965).

26. A. SEQUEIRA, R. CHIDAMBARAM,
Acta Cryst. 20, 910 (1966).

27. S. AHRLAND, J. CHATT, N.R. DAVIES,
Quart. Rev. Chem. Soc. 12, 265 (1958).

28. F.A. COTTON, G. WILKINSON,
Anorganische Chemie, 3.Aufl., Verlag Chemie,
Weinheim 1974

29. L.A. WOODWARD, H.F. OWEN,
J. Chem. Soc. 1959, 1055.

30. R.C. SECCOMBE, C.H.L. KENNARD,
J. Organomet. Chem. 18, 243 (1969).

31. M. FREY, M. LEDESERT,
Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 92, 342 (1969).

32. M. LEDESERT, M. FREY,
Acta Cryst. B27, 2119 (1970).

33. I.S. AHUJA, A. GARG,
Inorg. nucl. Chem. 34, 2682 (1972).

34. G. THIELE, K. BRODERSEN, H. FROHRING,
Z. Naturforsch. 36b, 180 (1981).

35. H.U. HUMMEL,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1983).

36. H. GROSSMANN,
Ber. 36, 1600 (1903).

37. R.A. PENNEMAN, L.H. JONES,
J. Inorg. & nucl. Chem. 2o, 19 (1961).

38. G. JANDER, G. GRÜTTNER,
Ber. 81, 114 (1948).

39. A.W. PÜRZER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1978).

40. R.G. DICKINSON,
J. Amer. Chem. Soc. 44, 774 (1922).

41. A. SEQUEIRA, R. CHIDAMBARAM,
Acta Cryst. 20, 910 (1966).

42. L.D. BOK, J.G. LEIPOLDT,
Z. anorg. allg. Chem. 344, 86 (1966).

43. P. KLUEFERS, H. FUESS, S. HAUSSUEHL,
Z. Kristallogr. 1981, 156, 255.

44. R. KURODA,
Inorg. nucl. Chem. Let. 9, 13 (1973).

45. H. G. WILLIAMS,
Cyanogen Compounds, 2. Aufl. Arnold & Co.,
London 1948.

46. B. M. CHADWICK, A. G. SHARPE,
Adv. Inorg. Chem. & Radiochem. 8, 84 (1966).

47. K. BRODERSEN, L. KUNKEL,
Z. anorg. allg.Chem. 298, 34 (1959).

48. K. BRODERSEN, R. DÖLLING,
Z. anorg. allg. Chem. 475, 67 (1981).

49. D. TAYLOR,
Aust. J. Chem. 29, 723 (1976).

50. D.L. KEPERT, D. TAYLOR, A.H. WHITE,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 893.

51. K. BRODERSEN, R. DÖLLING, G. LIEHR,
Z. anorg. allg. Chem. 464, 17 (1980).

52. D. L. KEPERT, D. TAYLOR, A. H. WHITE,
Inorg. Chem. 11, 1639 (1972).

53. K. BRODERSEN, R. DÖLLING, G. LIEHR,
Chem. Ber. 111, 3354 (1978).

54. J.C. DEWAN, D.L. KEPERT, A.H. WHITE,
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 490.

55. W.R. MASON,
Inorg. Chem. 22, 147 (1983).

56. D. TAYLOR,
Aust. J. Chem. 30, 2647 (1977).

57. R.C. ELDER, J. HALPERN, J.S. POND,
J. Amer. Chem. Soc. 89, 6877 (1967).

58. R. BECK,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1984).

59. G. JOHANSSON,
Acta Chem. Scand. 20, 553 (1966).

60. D. GRDENIC, M. SIKIRICA, I. VICKOVIC,
Acta Cryst. B31, 2174 (1975).

61. M SIKIRICA, D. GRDENIC,
Acta Cryst. B30, 144 (1974).

62. B. KAMENAR, A. KAITNER,
Acta Cryst. B92, 1666 (1973).

63. E. Dorm,
Acta Chem. Scand. 23, 1607 (1969).

64. B. LINDH,
Acta Chem. Scand. 21, 2743 (1967).

65. R. EDER,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1978).

66. D.L. KEPERT, D. TAYLOR, A.H. WHITE,
J. Chem. So. Dalton Trans. 1973, 392, 1658.

67. K. BRODERSEN, G. LIEHR, W. RÖLZ,
Z. anorg. allg. Chem. 428, 166 (1977).

68. K. BRODERSEN, G. LIEHR, M. ROSENTHAL, G. THIELE,
Z. Naturforsch. 33b, 1227 (1978).

69. R. SCHNEEWEISS,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1980).

70. G. H. JACKSON,
Records Gen. Sci. London 1836, 355.

71. H. GROSSMANN, P. v.d. FORST,
Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37, 4141 (1904).

72. F.D. ROSSINI, D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, S. LEVINE, Natl. Bur. Std. (U.S.) Circ. 500, 399 (1951).

73. P. FRANZOSINI, Rci. Sci. Rend. A2, 130 (1962).

74. L.H. JONES, J. inorg. nucl. Chem. 20, 19 (1961).

75. A.M. GOLUB, H. KÖHLER, Chemie der Pseudohalogenide, Dr. Hüthig Verlag, Heidelberg 1979.

76. J. WEIDLEIN, U. MÜLLER, Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlang, Stuttgart 1982.

77. G.H. SHELDRICK, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge 1976.

78. E.M WALITZI, H. KRISCHNER, Z. Krist. 132, 24 (1970).

79. I.S. AHUJA, C.C. YADAVA, J. mol. struct. 81, 289 (1982).

80. H. MENNE, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1975).

81. L.J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methnen 1959.

82. R. MECKE, H. SPIESCKE, Chem. Ber. 88, 1997 (1955).

83. H. NEGITA, Y. NISHI, K. KOGA, Spectrochim. Acta 27, 2144 (1965).

84. H. LUX, Prakt. d. Quant. Analyse, 6. Aufl. München 1970.

85. A. SIMON,
J. Appl. Cryst. 3, 11 (1970).

86. C.K. JOHNSON,
Technical Information Report, Oak Ridge
National Laboratory 3794 (1965).

87. W.H. BAUR, G. WENNINGER,
Department of Geol. Science, University of
Illinois, Chicago (1969).

88. O. LINDQUIST, F. WENGELEIN,
Ark. Kemi 28, 179 (1967).

89. K. YVON, W. JEITSCHKO, E. PARTHE,
J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977).

90. J. HORNSTRA, B. STUBBE,
Processing of Paper Tape Output of Single-Crystal
Diffractometer PW 1100, Philips N.V.,
Eindhoven 1972.

91. D.F. SHRIVER, J. POSNER,
J. Amer. Chem. Soc, 88, 1672 (1966).

92. L.H. JONES,
Inorg. Chem. 13, 2289 (1974).

93. R. MECKE, H. SPIESCKE,
Chem. Ber. 88, 1997 (1955).

Lebenslauf

Ilona Waltraud Schmidt

03.01.1956	geboren in München
19.07.1986	Heirat mit Michael Schmidt
Eltern	Karl Regnet, Physiker
	Waltraud Regnet, geb. Unrecht

Schulweg und Studium

1962 - 1966	Grundschule in Nürnberg
1966 - 1975	Gymnasium in Nürnberg
WS 1975/76	Studium der Chemie an der FAU Erlangen
06.07.1978	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
31.03.1982	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
01.04.1982	Beginn der Promotionsarbeit

Tätigkeiten

15.10.1979 - 30.06.1980	studentische Hilfskraft am Institut für Technische Chemie I
01.03.1981 - 31.03.1982	studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie I
01.04.1982 - 31.03.1985	wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie I

seit 15.04.1985 angestellt als Diplom-Chemiker im Kabelwerk Neustadt bei Coburg der Fa. Siemens.